

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

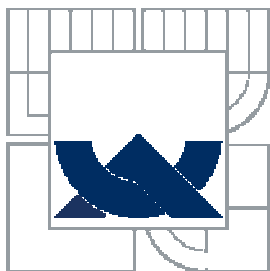
ADHEZE A-SIOC:H VRSTEV NA PLOŠNÝCH SUBSTRÁTECH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PETR LEPCIO

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ADHEZE α -SiOC:H VRSTEV NA PLOŠNÝCH SUBSTRÁTECH

ADHESION OF α -SiOC:H FILMS ON PLANAR SUBSTRATES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PETR LEPCIO

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. VLADIMÍR ČECH, Ph.D.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0675/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Petr Lepcio	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Adheze a-SiOC:H vrstev na plošných substrátech

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše z oblasti tenkých vrstev se zaměřením na techniku PECVD a adhezi vrstev; praktické zvládnutí depozice vrstvy při zadaných depozičních podmínkách; praktické zvládnutí vrypové zkoušky; depozice a analýza zkušební série vzorků

Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Petr Lepcio
Student(ka)

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou tenkých vrstev plazmových polymerů připravených metodou plazmochemické depozice z plynné fáze na plošných substrátech. Jako monomer byl použit tetravinylsilan. Byly připraveny dvě série vzorků. Vzorky první série byly připraveny při různých hodnotách efektivního výkonu z čistého tetravinylsilanu a vzorky druhé série byly připraveny z depoziční směsi tetravinylsilanu s různým obsahem kyslíku při stejném efektivním výkonu. Tloušťka vrstev byla stanovena spektroskopickou elipsometrií a chemická struktura infračervenou spektroskopií. Pro určení míry adheze byla použita vrypová zkouška, ze které byla stanovena kritická normálová síla selhání adheze vrstev. Podoba provedených vrypů byla získána pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Ze získaných dat byla posouzena možnost zlepšení adheze změnou efektivního výkonu a obsahu kyslíku v depoziční směsi.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with preparation of thin films of plasma polymers prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. Tetravinylsilane was used as a monomer. Two sets of samples were prepared. Samples of the first set were prepared at different effective powers from pure tetravinylsilane and samples of the second set were prepared from deposition mixture of tetravinylsilane with different oxygen content at constant effective power. The film thickness was evaluated by spectroscopic ellipsometry and chemical structure by infrared spectroscopy. A scratch test was used to determine adhesion characterized by the critical normal load. An appearance of performed scratches was obtained by atomic force microscopy (AFM). Film adhesion influenced by the effective power and oxygen content in deposition mixture was discussed based on the received data.

KLÍČOVÁ SLOVA

Plazmové polymery, PECVD, tetravinylsilan, spektroskopická elipsometrie, adheze, vrypová zkouška, mikroskopie atomárních sil (AFM)

KEYWORDS

Plasma polymers, PECVD, tetravinylsilane, spectroscopic ellipsometry, adhesion, scratch test, atomic force microscopy (AFM)

LEPCIO, P. *Adheze α -SiOC:H vrstev na plošných substrátech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 42 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Děkuji svému vedoucímu prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za cenné rady a odborné vedení. Dále děkuji svému kolegovi Františku Ondreášovi za vynikající spolupráci při přípravě vzorků a za poskytnutí infračervených spekter připravených vrstev, Ing. Eriku Páleschovi za spolupráci při provádění vrypové zkoušky a mikroskopie atomárních sil, Mgr. Radku Přikrylovi, Ph.D. za pomoc při řešení technologických záležitostí spojených s aparaturou A2, Ing. Lukáši Hoferkovi za zaškolení při depozici plazmových polymerů a Bc. Janu Kucharčíkovi za pomoc s měřením spektroskopické elipsometrie.

OBSAH

Obsah	5
1. Úvod	6
2. Teoretická část	7
2.1. Plazma	7
2.1.1. Plazmatický stav	7
2.1.2. Rozdělení plazmatu	7
2.1.3. Nízkotlaký doutnavý výboj	8
2.2. Plazmová polymerace	9
2.2.1. Mechanismus polymerace	9
2.2.2. Příprava tenkých vrstev metodou PECVD	11
2.2.3. Depoziční systémy	12
2.3. Plazmové polymery na bázi organokřemičitanů	14
2.3.1. a-SiC:H a a-SiCO:H vrstvy	15
2.3.2. Využití vrstev v polymerních kompozitech	15
2.4. Vybrané spektroskopie tenkých vrstev	16
2.4.1. Spektroskopická elipsometrie	16
2.4.2. Infračervená spektroskopie	17
2.5. Adheze	17
2.5.1. Adheze tenkých vrstev	17
2.5.2. Vrypová zkouška (<i>scratch test</i>)	18
2.5.3. Miroskopie atomárních sil (AFM)	19
3. Experimentální část	21
3.1. Příprava vzorků	21
3.1.1. Depoziční systém	21
3.1.2. Tetravinylsilan	22
3.1.3. Depozice tenkých vrstev	23
3.2. Charakterizace tenkých vrstev	24
3.2.1. Spektroskopická elipsometrie	24
3.2.2. Vrypová zkouška a mikroskopie atomových sil	25
4. Výsledky a diskuze	27
4.1. Připravené vzorky	27
4.2. Spektroskopická elipsometrie	29
4.3. Infračervená spektrometrie	30
4.4. Vrypová zkouška a mikroskopie atomárních sil	32
5. Závěr	37
Seznam použité literatury	38
Seznam zkratk	42

1. ÚVOD

Příprava plazmových polymerů plazmochemickou depozicí z plynné fáze patří mezi perspektivní oblasti výzkumu, neboť umožňuje připravovat tenké vrstvy s jedinečnými vlastnostmi, které navíc mohou být podle potřeby relativně snadno ovlivněny změnou monomeru, depozičních podmínek nebo přidáním dalšího plynu do depoziční směsi. Mezi možnosti využití patří široká škála různých povrchových úprav, například nanášení ochranných a bariérových vrstev nebo vrstev měnících fyzikálně-chemické vlastnosti povrchů, jako je smáčivost nebo adheze, dále příprava kompozitních membrán, dielektrik kondenzátorů nebo světlovodů rovinně polarizovaného světla. Tato metoda navíc umožňuje připravit tenkou vrstvu při použití i jednoduché organické molekuly, která by se pro běžnou polymeraci nehodila.

Další perspektivní oblastí vývoje jsou kompozitní materiály, které stále častěji nahrazují tradiční materiály, obzvláště v oblastech, kde je potřeba ušetřit hmotnost při zachování dobrých mechanických vlastností, jako je například letecký nebo automobilový průmysl. Mezi nejčastěji používané kompozity patří kompozity s polymerní matricí vyztužené vlákny, zejména skleněnými. Pro dosažení vysokých pevností je nezbytný dobrý přenos mechanických napětí mezi jednotlivými složkami kompozitu, což může být u kombinace skla, které je obvykle tvořeno anorganickými materiály na bázi oxidů, zejména pak oxidem křemičitým, a organické polymerní matrice docela problematické. Výrazného zlepšení lze dosáhnout nanesením mezivrstvy na bázi organokřemičitanů, která je schopna se chemicky provázat s vlákny i s matricí a zajistit tak dobrý přenos silových působení.

Tato práce se v teoretické části zabývá především plazmochemickou depozicí z plynné fáze, plazmovými polymery na bázi organokřemičitanů a problematikou adheze a stanovení její míry vrypovou zkouškou, obsahuje však také stručný úvod do problematiky kompozitních materiálů a použitých charakterizačních metod (mikroskopie atomárních sil, spektroskopická elipsometrie, infračervená spektroskopie). Základ experimentální části spočívá v přípravě tenkých vrstev plazmových polymerů z čistého tetravinylsilanu a z tetravinylsilanu ve směsi s kyslíkem na plošné substráty (vlákna nebyla použita kvůli potřebám charakterizace) a měření míry jejich adheze k substrátu vrypovou zkouškou. Zjištění možností, jak zvýšit adhezi vrstev plazmových polymerů na bázi organokřemičitanů ke sklu, by mohlo být využito při nanášení mezivrstvy na skleněná vlákna určená pro přípravu kompozitních materiálů.

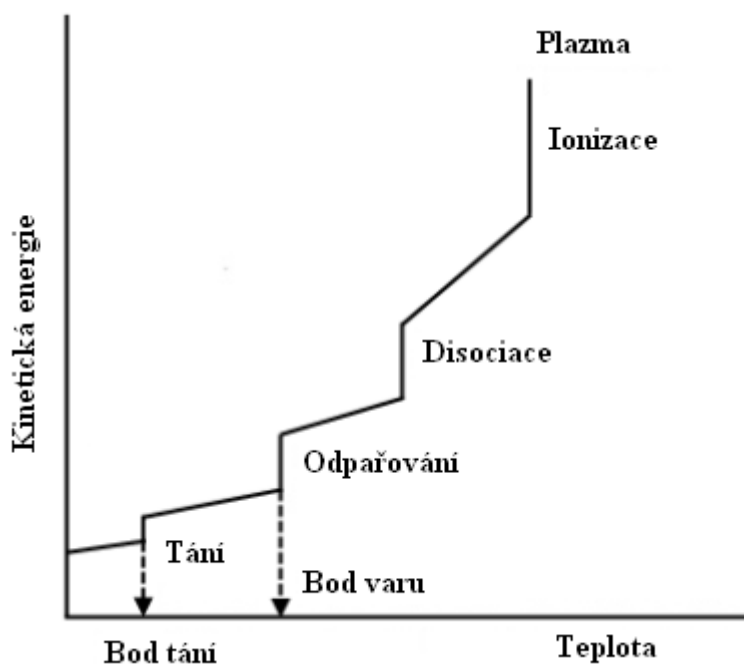
2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Plazma

2.1.1. Plazmatický stav

Plazma je kvazineutrální směs elektronů, pozitivně a negativně nabitých částic a neutrálních atomů a molekul. Bývá považována za čtvrtý skupenský stav hmoty. U pevného skupenství je tepelný pohyb částic značně omezen na vibrace s malou amplitudou kolem dané pozice. S rostoucí teplotou budou tyto vibrace sílit, až nakonec částice opustí své místo dané hladinou potenciální energie a nastane tání, pevné skupenství se změní na kapalné. V tomto skupenství není pohyb tolik omezen, jako v pevném skupenství, stále však není zcela nezávislý, protože potenciální energie je vyšší než kinetická. Při dalším zahřívání poroste kinetická energie částic, dokud se nevyrovná energii potenciální. Částice poté přestanou být omezené potenciální energií, opustí povrch kapalné fáze a přejdou do plynného skupenství. Tento jev se nazývá vypařování.

Při dalším vzrůstu teploty mohou vést srážky mezi částicemi k disociaci molekul nebo ionizaci atomů, látka přechází do plazmatického stavu, který tedy lze ve srovnání s ostatními skupenskými stavy označit za vysoce energetický. Přechodné děje mezi skupenskými stavy znázorňuje Obr. 1. [1]



Obr. 1: Přechodné děje mezi skupenskými stavy [1]

2.1.2. Rozdělení plazmatu

Elektrony a ionty urychlené elektrickým polem předávají při vzájemných srážkách svou energii nebo její část neutrálním molekulám a jiným elektronům a iontům. Tento proces je obdobný přenosu tepelné energie při nárazech neutrálních částic plynu na stěnu nádoby. Průměrná energie částice E je úzce spojena s její teplotou T , platí vztah:

$$E = \frac{3}{2} kT \quad [1]$$

kde k je Boltzmanova konstanta ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$). Na základě toho se plazma často rozděluje podle energie svých částic na nízkoteplotní (*low-temperature*, LTP) a vysokoteplotní (*high-temperature*, HTP). Nízkoteplotní plazma se dále dělí na izotermní a neizotermní. Toto rozdělení znázorňuje *Tabulka 1*. [1]

Tabulka 1: Rozdělení plazmatu [2]

Nízkoteplotní plazma (LTP)		Vysokoteplotní plazma (HTP)
Izotermní LTP	Neizotermní LTP	$T_i \approx T_e > 10^7 \text{ K}$ např. fúzní plazma
$T_e \approx T_i \approx T < 2 \cdot 10^4 \text{ K}$ např. obloukový výboj při normálním tlaku	$T_i \approx T \approx 300 \text{ K}$ $T_i \ll T_e < 10^5 \text{ K}$ např. nízkotlaký doutnavý výboj	

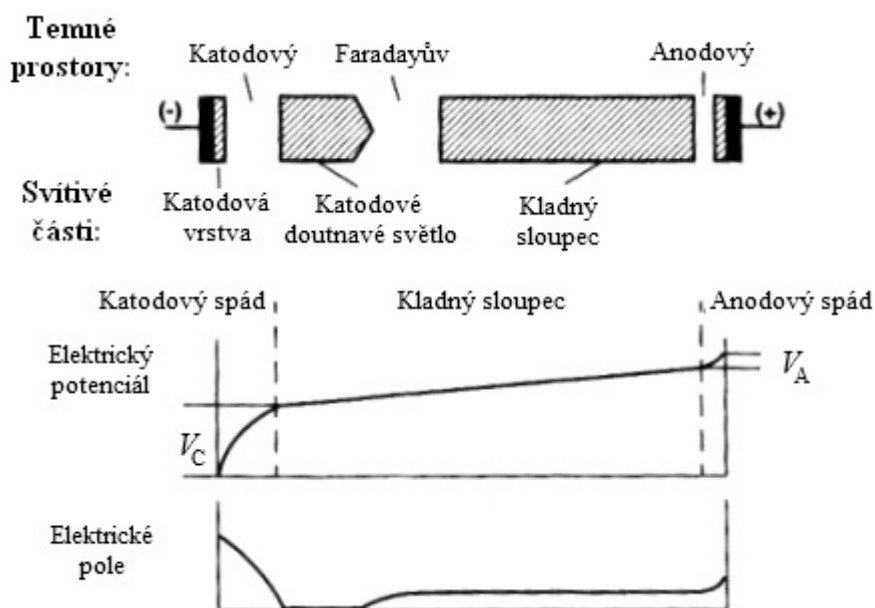
2.1.3. Nízkotlaký doutnavý výboj

Nízkotlaký doutnavý výboj je příklad neizotermního nízkotlakého plazmatu. Je málo ionizovaný a charakterizuje jej nerovnovážný stav, kdy teplota elektronů je výrazně vyšší ($T_e \approx 10^4 \text{ K}$) než teplota iontů a neutrálních částic ($T_i \approx T \approx 300 \text{ K}$), protože při převažujících pružných srážkách elektronů s těžšími částicemi dochází jen k malému přenosu energie. Frekvence srážek je navíc v důsledku nízkého tlaku malá. [3]

Doutnavý výboj mezi dvěma paralelními kovovými elektrodami má v principu dvě hlavní části. První z nich se nachází mezi katodou a Faradayovým temným prostorem (*Faraday dark space*) a vytvářejí se v ní volné elektrony, druhá se nachází mezi Faradayovým temným prostorem a anodou a tvoří ji převážně kladný sloupec, který vyplňuje většinu prostoru výboje. Kladný sloupec a přibližně také oblast katodového doutnavého světla tvoří kvazineutrální oblasti představující slabě ionizované nízkoteplotní plazma.

Napětí mezi elektrodami působí na nabitě částice ve výboji, kladné ionty jsou urychlovány ke katodě a elektrony k anodě. Kladné ionty, vznikající v oblasti katodového doutnavého světla (*negative glow*), dopadají na katodu, kde uvolňují sekundární elektrony, rekombinují a následně se deexcitují za vyzáření světla v tzv. katodové vrstvě (*cathode glow*). Katodový temný prostor (*cathode dark space*) vyplňují převážně kladné ionty pohybující se ke katodě. Vyznačuje se nejsilnějším elektrickým polem ve výboji urychlujícím volné elektrony, které po získání dostatečné energie ionizují neutrální molekuly plynu v oblasti katodového doutnavého světla. Vzniklé kladné ionty i neutrální molekuly plynu mohou být excitovány, proto se jedná o nejzářivější oblast celého výboje.

Srážkami elektrony ztratí část energie a s relativně nízkou rychlostí vstupují do Faradayova temného prostoru. Zde jsou urychleny mírným elektrickým polem, až dosáhnou dostatečné energie pro excitaci, čímž vzniká světlo v kladném sloupci (*positive column*). Na jeho vzniku se excitované neutrální částice plynu podílí pouze minimálně, což jej odlišuje od katodového doutnavého světla. Elektrony z vysokoenergetického konce distribuce energie způsobují ionizaci, kladné ionty a elektrony jsou zastoupeny v přibližně stejném množství. Vlivem difúze a elektrického pole se pohybují ke stěnám nádoby, kde společně rekombinují. Hlavním nositelem elektrického proudu jsou v této části výboje elektrony. Jednotlivé části doutnavého výboje znázorňuje *Obr. 2*. [3, 4]



Obr. 2: Doutnavý výboj [4]

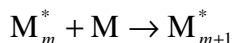
2.2. Plazmová polymerace

Plazmová polymerace je proces tvorby tenkých filmů deponovaných přímo na povrch substrátu, během něhož se z molekul s nízkou molekulovou hmotností (monomeru) tvoří molekuly s vysokou molekulovou hmotností (polymer) za pomoci energie z plazmatu.

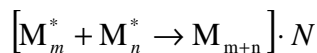
2.2.1. Mechanismus polymerace

Z chemického hlediska je plazmová polymerace rozdílná od běžné radikálové nebo iontové polymerizace. V mnoha případech vykazují plazmové polymery jinou chemickou strukturu a fyzikální a chemické vlastnosti oproti běžným polymerům připraveným ze stejného monomeru. Jedinečnost plazmových polymerů plyne právě z odlišného reakčního mechanismu plazmové polymerace, který také umožňuje použití monomerů, které pro klasickou polymeraci použít nelze.

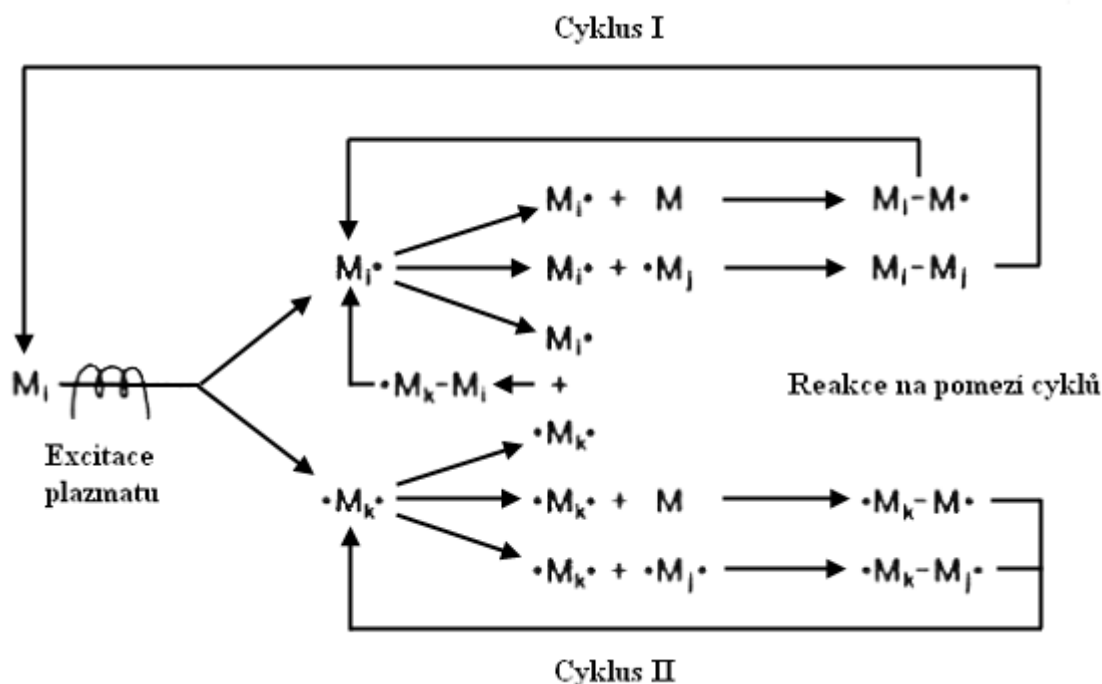
Předpokládá se, že řetězovitá reakce znázorněná rovnicí:



nemá významnou úlohu při plazmové polymeraci. Pro zjednodušení zastupuje symbol pro volný radikál jakýkoli aktivovaný fragment. Rostoucí plazmový polymer bude velmi pravděpodobně vznikat rychlou stupňovitou reakcí (*rapid step-growth polymerization*, RSGP) schematicky zapsanou rovnicí:



kde m a n označuje různou velikost částic a N celkový počet opakování podobných reakcí. Mechanismus se však liší od klasické stupňovité polymerace, která probíhá mezi molekulami. Schéma na Obr. 3 shrnuje celkový polymerizační mechanismus založený na popsaném principu. Je-li jeden z reaktantů monofunkční, jako např. volný radikál $R\cdot$, terminuje probíhající polymeraci. Vzniklé produkty nicméně mohou být znovu aktivovány plazmatem a polymerace může pokračovat (cyklus I). Vzhledem k přítomnosti dvoj- a vícefunkčních aktivovaných částic v plazmatu (např. biradikál $\cdot\text{CH}_2\cdot$) lze předpokládat také růst polymeru bez potřeby reaktivace (cyklus II).



Obr. 3: Celkový mechanismus stupňovité plazmové polymerace [5]

Ačkoli je ionizace základním krokem při vzniku a udržování plazmatu, není nezbytně primárním krokem při iniciaci plazmové polymerace. Zatímco atomy mohou být ionizovány pouze dodáním relativně vysoké energie (12-25 eV pro atomy inertních plynů, viz. *Tabulka 2*) a odtržením elektronu z atomového orbitalu, disociační energie primárních vazeb organických molekul nepřekračují hodnotu 10 eV (viz. *Tabulka 3*). Elektrony s nízkou energií nebo necentralizované srážky, při kterých nedochází k přenosu veškeré energie, nemohou sice ionizovat molekuly, mohou však štěpit vazby v organických molekulách nebo vyvolat excitaci. Disociace vazeb probíhá s daleko vyšší pravděpodobností než ionizace. Koncentrace volných radikálů je obvykle o pět až šest řádů vyšší než koncentrace iontů, aktivovanými částicemi podílejícími se na průběhu polymerace jsou tedy především radikály. [5]

Tabulka 2: Disociační a ionizační energie vybraných plynů [5]

Plyn	Disociační energie [eV]	Ionizační energie [eV]
He	—	24,6
Ne	—	21,6
Ar	—	15,8
Kr	—	14,0
Xe	—	12,1
H ₂	4,5	15,6
N ₂	9,8	15,5
O ₂	5,1	12,5

Tabulka 3: Typické disociační energie vybraných vazeb [5]

Vazba	Disociační energie [eV]
C – C	3,61
C = C	6,35 (2,74 pro π vazbu)
C – H	4,30
C – N	3,17
C = N	9,26
C – O	3,74
C = O	7,78
C – F	5,35
C – Cl	3,52
N – H	4,04
O – H	4,83
O – O	1,52

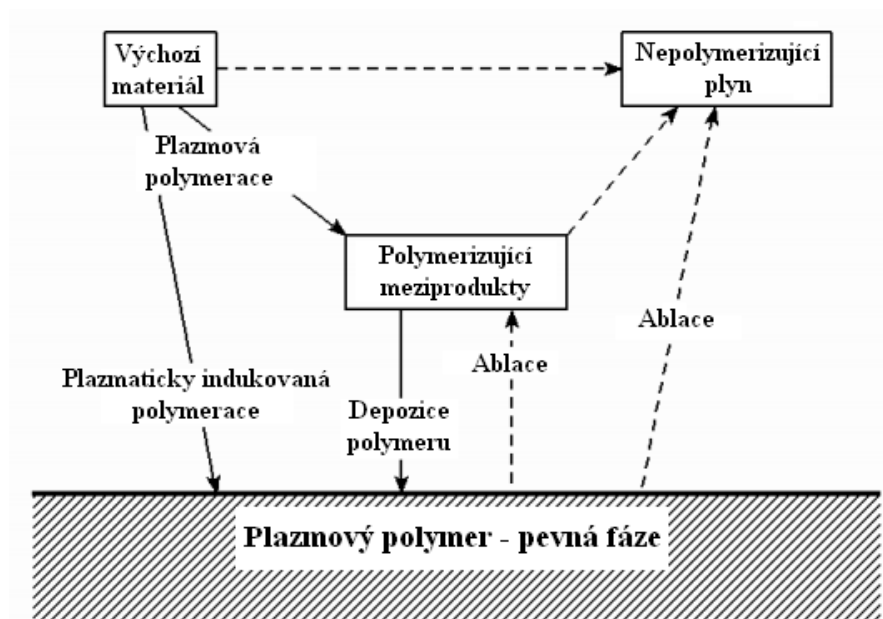
2.2.2. Příprava tenkých vrstev metodou PECVD

Pokud se působení plazmatu vystaví organická sloučenina – monomer, je aktivována a fragmentována na malé aktivované molekuly nebo v některých případech až na atomy. Monomerem může být organická nebo také organokovová sloučenina, která může, ale nutně nemusí obsahovat nenasycené vazby. Excitované molekuly uhlovodíkového monomeru mohou disociovat dvěma způsoby, rozštěpením C–C vazby, což přispívá k tvorbě volných radikálů a biradikálů, nebo odtržením vodíkového radikálu, který se buď účastní dalších reakcí nebo je odčerpán spolu s nereaktivním plynem, což vede k úbytku podílu vodíku v plazmovém polymeru ve srovnání s monomerem.

Aktivované fragmenty spolu rekombinují za vzniku větších molekul. Opakováním aktivace, fragmentace a rekombinace je na povrch substrátu a stěny reaktoru deponována polymerní vrstva, která je však zároveň vystavena působení plazmatu, takže dochází k její degradaci a fragmentaci – ablaci.

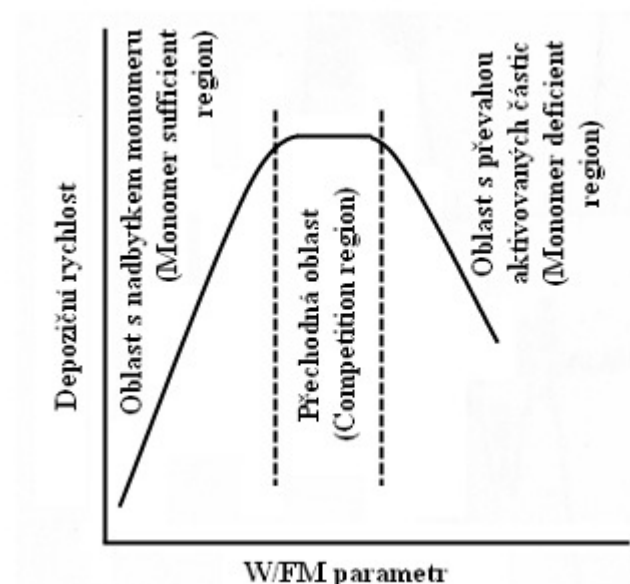
Rozsah a způsob fragmentace molekul na malé aktivované fragmenty je dán energetickou úrovní plazmatu, což umožňuje připravit plazmové polymery s různými vlastnostmi v závislosti na depozičních podmínkách při použití stejného monomeru. Plazmová polymerace tedy značně závisí na použitém depozičním systému a depozičních podmínkách, např. průtoku monomeru, výkonu generátoru a geometrii reaktoru. Rychlost polymerace lze řídit dvěma způsoby – průtokem monomeru nebo výkonem výboje. V některých případech mohou být plynný vodík, dusík nebo kyslík aktivovány plazmatem na radikály, které jsou zabudovány do vznikajícího polymeru.

Depozice tenkých vrstev plazmových polymerů je podle Yasudy dána poměrem ablace a polymerace (*competitive ablation and polymerization*, CAP), tedy poměrem procesu tvorby polymeru a jeho ablaci [5]. Schéma tohoto konceptu znázorňuje Obr. 4. [1, 5]



Obr. 4: Koncept tvorby plazmového polymeru[5]

Tento poměr může být posunut na jednu nebo na druhou stranu změnou energie výboje. Depoziční rychlost se zvýší v případě, že koncentrace aktivovaných částic je výrazně nižší než koncentrace molekul monomeru (*monomer sufficient region*). Molekuly monomeru jsou zde vystaveny nižšímu stupni fragmentace a vzniká polymer s nižší mírou přeuspořádání a malou ztrátou některých skupin. Pokud naopak převládá koncentrace aktivovaných částic (*monomer deficient region*), rychlost depozice se se zvýšením výkonu sníží kvůli nedostatku monomeru. Mezi oběma oblastmi se nachází oblast, kde nedochází k ovlivnění výkonem výboje (*competition region*). Závislost depoziční rychlosti na výkonu výboje znázorňuje Obr. 5. [1, 5]

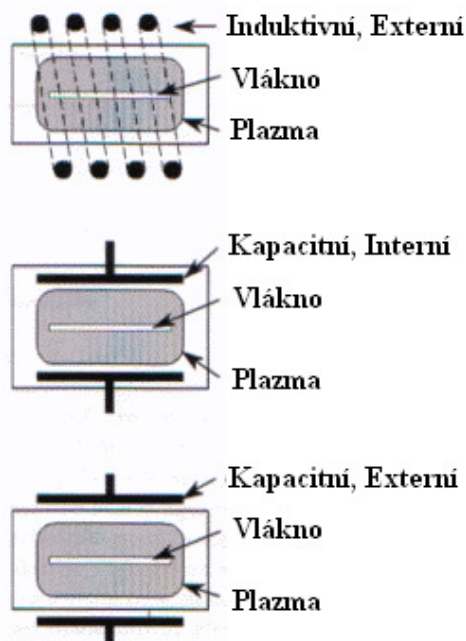


Obr. 5: Oblasti depozice plazmového polymeru [1]

2.2.3. Depoziční systémy

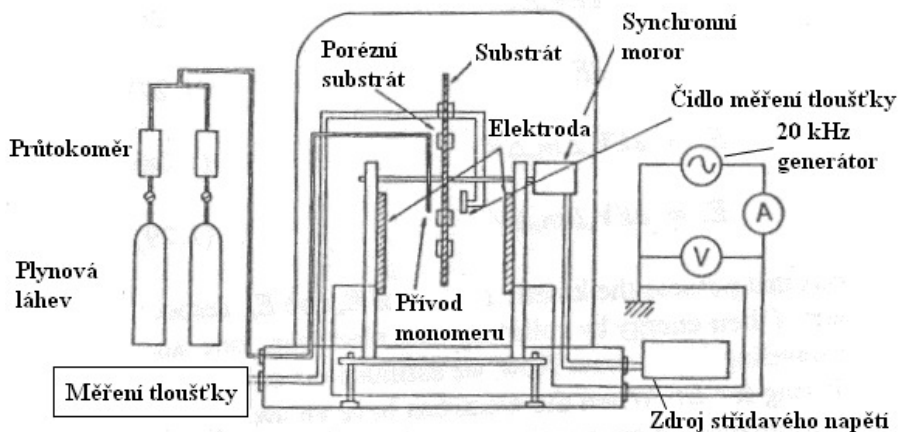
Generace plazmatu vyžaduje vakuový systém, reakční komoru (reaktor) a zdroj energie pro proběhnutí ionizace. Protože plazma předává energii do okolí, především zářením a vedením

přes stěny nádoby, je pro kontinuální udržení plazmatického stavu nezbytné dodávat energii nepřetržitě stejnou rychlostí, jakou se ztrácí do okolí. V laboratoři bývá plazma generováno zapálením, plameny, elektrickým výbojem, řízenou jadernou reakcí nebo dalšími způsoby. Pro snadné zacházení se nejčastěji používá elektrický proud, v případě plazmové polymerace to bývá vysokofrekvenční doutnavý výboj buzený induktivně nebo kapacitně střídavým proudem o frekvenci 10 nebo 20 kHz (audiofrekvence), 13,56 MHz (RF, radiofrekvence) nebo 2,45 GHz (mikrovlnná frekvence). [1] Různé způsoby buzení zobrazuje *Obr. 6*.

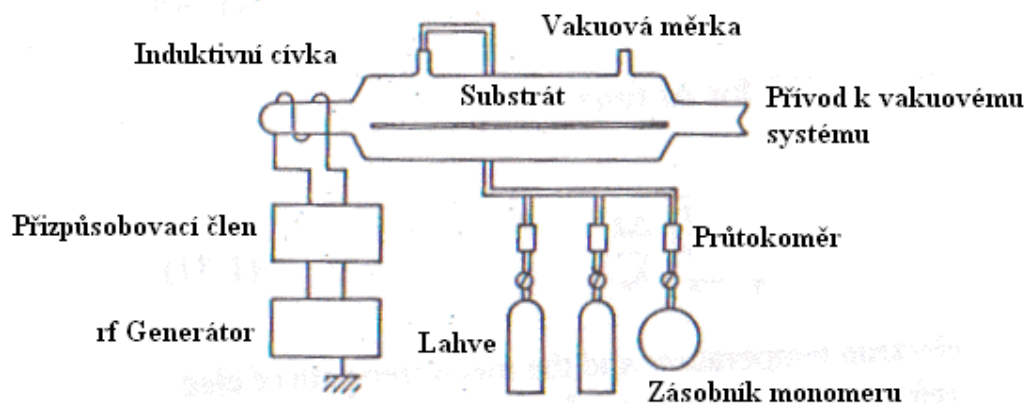


Obr. 6: Schematické znázornění RF plazmatického reaktoru [6]

Pro generaci plazmatu se většinou pracuje ve vakuu kvůli stabilitě výboje a odstranění residuálních plynů, především vzduchu a vody adsorbované na stěnách reaktoru [2]. Výzkum se však zaměřuje také na využití výboje při atmosférickém tlaku [7, 8]. Tvar reaktoru bývá uzpůsoben pro snadnou manipulaci se vzorky. Nejčastěji se používá reakční komora vyrobená ze skla nebo nerezové oceli ve tvaru zvonu nebo trubice. Při použití fluidního lože lze povrchově upravovat také práškové materiály. [1] Příklad systému s kapacitně a induktivně buzeným plazmatem představují *Obr. 7* a *Obr. 8*.



Obr. 7: Typický kapacitně buzený systém pro plazmovou polymeraci [1]



Obr. 8: Typický induktivně buzený systém pro plazmovou polymeraci [1]

2.3. Plazmové polymery na bázi organokřemičitanů

Organokřemičitany jsou molekuly obsahující nejméně jeden atom křemíku a organickou skupinu, která se obvykle skládá hlavně z atomů uhlíku, kyslíku, dusíku a vodíku. Organokřemičitany se často používají jako monomery pro přípravu plazmových polymerů, především z následujících důvodů:

- Vývoj plazmových procesů zaznamenal významný pokrok na konci sedmdesátých a na počátku osmdesátých let v důsledku rozvoje a požadavků mikroelektronických technologií, které se zajímají především o materiály na bázi křemíkových sloučenin, pro jejichž přípravu se hodí organokřemičité prekurzory.
- Filmy vytvořené z organokřemičitanů se vyznačují pozoruhodnými optickými, mechanickými a elektrickými vlastnostmi předurčujícím je pro aplikace jako např. ochranné povlaky, dielektrika kondenzátorů nebo světlovody rovinně polarizovaného světla.
- Obecně se jedná o stabilní a netoxické látky, většinou komerčně dostupné a relativně levné.

Mezi nejčastěji používané monomery patří hexametyldisiloxan (HMDSO) a tetraethoxysilan (TEOS). Přehled vybraných organokřemičitých monomerů používaných různými vědeckými týmy pro přípravu plazmových polymerů shrnuje *Tabulka 4*. [9]

Tabulka 4: Přehled vybraných organokřemičitých monomerů pro plazmochemickou depozici

Název	Zkratka	Vzorec	Reference
Hexamethyldisiloxan	HMDSO	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	[7, 8, 10-12]
Tetraethoxysilan	TEOS	$(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O})_4\text{Si}$	[13, 14]
Tetramethyldisiloxan	TMDSO	$\text{H} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{Si} - \text{H}$	[15]
Monomethylsilan	MMS	$\text{CH}_3\text{Si} - \text{H}_3$	[16]
Trimethylsilan	TrMS	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{H}$	[17]
Methyltrimethoxysilan	MTMOS	$\text{CH}_3 - \text{Si}(\text{O} - \text{CH}_3)_3$	[18]
Vinyltriethoxysilan	VTES	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si} - (\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	[10, 19]
Tetravinylsilan	TVS	$(\text{CH}_2 = \text{CH})_4\text{Si}$	[10, 20, 21]

2.3.1. a-SiC:H a a-SiCO:H vrstvy

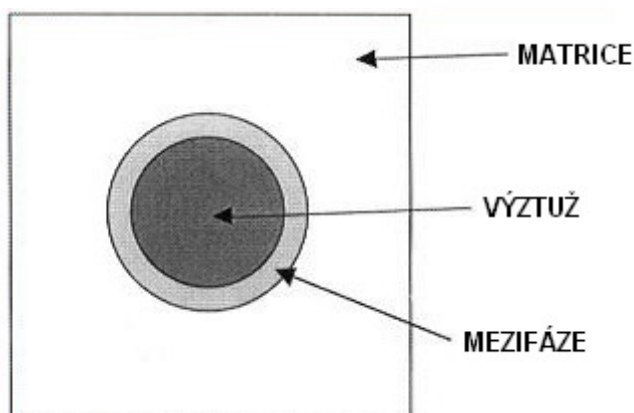
Tenké vrstvy hydrogenovaného amorfního karbidu křemičitého (a-SiC:H) nabízejí atraktivní mechanické, optické a elektronické vlastnosti pro široké spektrum použití. Pro jejich přípravu se nejčastěji využívá technologie PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*, plazmochemická depozice z plynné fáze) [22]. Tato technologie umožňuje dosahovat reprodukovatelných výsledků polymerních filmů s vlastnostmi řízenými změnou depozičních podmínek (výkon, průtok monomeru), protože složení vrstvy závisí nejen na použitém monomeru, ale také na depozičních podmínkách. [20]

Podle závěrů několika výzkumných týmů dochází při změně depoziční teploty k zásadní změně složení vznikajících filmů. S rostoucí teplotou během depozice mizejí ze vznikajícího polymeru organické skupiny a naopak dochází k tvorbě Si-C sítí. Některé výsledky dokonce naznačují, že by za vyšších teplot mohlo docházet ke vzniku nanokrystalických nc-SiC:H fází v amorfní matici. [22-25]

Obsah kyslíku ve vrstvě lze řídit výběrem vhodného monomeru, nebo použitím směsi par monomeru s oxidačním činidlem, např. kyslíkem nebo oxidem dusičitým. Rostoucí poměr O/Si ve výchozí směsi se obecně projevuje zvýšením obsahu kyslíku ve vznikajícím polymeru a úbytkem organických skupin. Při velkém nadbytku oxidačního činidla pak v závislosti na použitém monomeru a depozičních podmínkách vzniká až oxid křemičitý obsahující pouze zbytkové množství organických skupin. Složení výchozí směsi současně ovlivňuje také depoziční rychlost, s rostoucím podílem kyslíku dochází ke zpomalení procesu a tvorbě filmů s větší drsností. [21, 23, 26]

2.3.2. Využití vrstev v polymerních kompozitech

Kompozitem se rozumí materiál, který je tvořen specifickou kombinací dvou nebo více fází s výrazně odlišnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Výsledné vlastnosti kompozitu se výrazně liší od vlastností jeho složek. První složkou kompozitu je matrice (*matrix*), která dodává materiálu tvar a slouží jako pojivo a ochrana proti poškození vlivem působení chemikálií a prostředí. Má většinou nízkou hustotu, ale její mechanické vlastnosti bývají nevyhovující pro většinu praktického použití. Druhou složkou je výztuž (*reinforcement*), která dodává tuhost a pevnost, obvykle je však křehká a náchylná na poškození. Nejčastěji používaným druhem kompozitu jsou polymerní matrice, např. polyester, vyztužené skleněnými vlákny. [27]



Obr. 9: Schematické znázornění složek kompozitu [27]

Důležitý vliv na výsledné užité vlastnosti materiálu má rozhraní (*interphase*) mezi oběma složkami (Obr. 9). Nositelem pevnosti a tuhosti jsou u dlouhoválnkových (poměr délky

vlákna k jeho průměru L/D je větší než 100) polymerních kompozitů vyztužující vlákna a matrice k nim výrazně nepřispívá. Vyztužující vlákna, která mívají o jeden až dva řády vyšší pevnost a tuhost ve srovnání s matricí, se při vnějším namáhání deformují méně než polymer, a tak dochází ke vzniku smykových sil na rozhraní vlákno-polymer. Adhezní vlastnosti mezifáze ovlivňují přenos napětí z matrice na vlákna, špatná adheze vede ke ztrátě vyztužujícího efektu vláken a tedy snadnějšímu poškození celého kompozitního materiálu.

Vlákna jsou proto záměrně povrchově upravována nanášením tenkých hraničních vrstev s cílem zlepšit smáčení a adhezi k matrici, a tím zajistit přenos vnějšího napětí z matrice do vláken. Jedním z možných využití tenkých vrstev plazmových polymerů je příprava řízené a reprodukovatelné mezifáze. Jejich výhodnost spočívá v jejich anorganicko-organickém charakteru a možnosti řídit jejich vlastnosti a tloušťku změnou depozičních podmínek. [28]

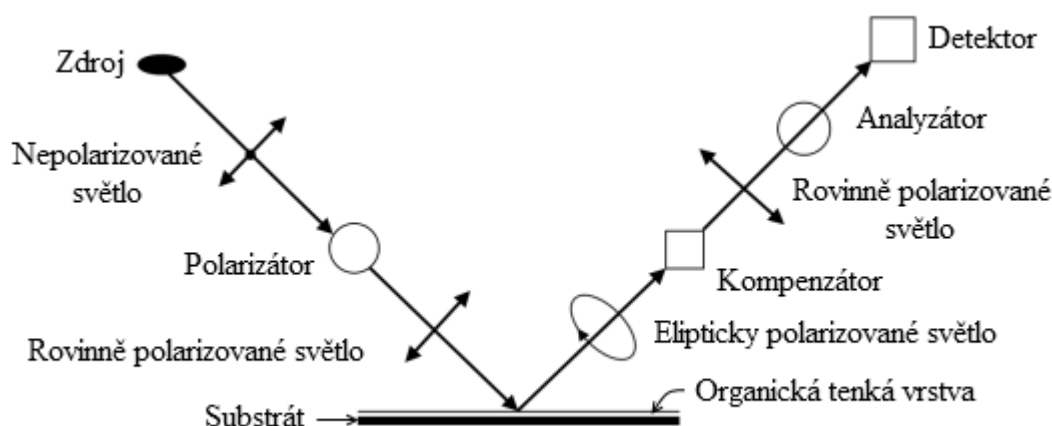
2.4. Vybrané spektroskopie tenkých vrstev

2.4.1. Spektroskopická elipsometrie

Spektroskopická elipsometrie je spektroskopická metoda obvykle používaná pro základní charakteristiku homogenních tenkých vrstev. Slouží hlavně k měření jejich tloušťky a optických konstant (např. indexu lomu) na základě optických jevů, ke kterým na tenkých vrstvách dochází.

Při dopadu rovinně polarizovaného světla pod určitým úhlem na povrch vzorku se jeho složka polarizovaná kolmo k rovině dopadu (s -polarizovaná) a složka polarizovaná v rovině dopadu (p -polarizovaná) odrážejí různým způsobem, přičemž se změní amplituda a fáze obou složek. Tloušťka vrstvy se poté stanoví z poměru amplitud p - a s -polarizovaného světla a z jejich fázového rozdílu, není tedy potřeba referenčního měření. Kombinací obou odražených složek vzniká elipticky polarizované světlo.

Pro elipsometrické měření stačí relativně jednoduché experimentální uspořádání, které schematicky znázorňuje Obr. 10. Monochromatické záření je rovinně polarizováno a dopadá na povrch vzorku. Odražené elipticky polarizované světlo se v kompenzátoru mění zpět na rovinně polarizované světlo. Analyzátor následně detekuje úhel α , kterým kompenzátor polarizoval světelný paprsek. [29]



Obr. 10: Schematické znázornění elipsometru [29]

2.4.2. Infračervená spektroskopie

V infračerveném (IČ, *infrared*, IR) rozsahu elektromagnetického záření ($200\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$) bývá záření charakterizováno svým vlnočtem ν (cm^{-1}), jehož vztah k vlnové délce λ (μm), frekvenci $\tilde{\nu}$ (s^{-1}) a úhlové rychlosti ω (s^{-1}) vyjadřuje rovnice:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\tilde{\nu}}{c} = \frac{\omega}{2\pi c} \quad [30]$$

kde c je rychlost elektromagnetického vlnění ve vakuu ($2,997\,93 \cdot 10^8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Pokud infračervené záření obsahující široký rozsah frekvencí prochází vzorkem, který může být reprezentován jako systém oscilátorů s rezonančními frekvencemi $\nu_{0,i}$, pak budou podle Borhova pravidla:

$$\Delta E = h\nu \quad [30]$$

kde ΔE je rozdíl mezi energií oscilátoru v excitovaném a základním stavu, ν je frekvence fotonů a h je Planckova konstanta ($6,626\,069 \cdot 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$), absorbovány fotony s frekvencemi $\nu = \nu_{0,i}$. Tyto fotony budou vyčleněny z původního složení záření. Vzhledem k jedinečnosti energetických hladin všech elementárních excitací může měření úbytku energie jako funkce ν (absorpční spektrum) poskytnout mikroskopické informace o vzorku, např. molekulární složení, konformace nebo intra- a intermolekulární interakce. [30]

2.5. Adheze

2.5.1. Adheze tenkých vrstev

Adheze patří mezi základní vlastnosti povrchů. Povrchová oblast tvoří velmi malou část celkového objemu materiálu, je předmětem působení asymetrických sil a je velmi náchylná na širokou škálu defektů a znečištění. I přítomnost jednoduché vrstvy (monovrstvy) znečišťující látky může výrazně změnit vlastnosti povrchu, např. jeho schopnost být smáčen.

Za adhezi lze považovat schopnost dvou materiálů držet pohromadě a adhezní měření za indikaci síly potřebné k jejich odtržení. Pokud označíme adhezi materiálu A k materiálu B za X , mohla by definice vypadat následovně:

- Hodnota veličiny X je pro spojování určité dvojce materiálů A a B vždy stejná.
- X je jednoznačně měřitelné jednou nebo více metodami.
- Znalost hodnoty X umožňuje předpovědět zátěžové podmínky vedoucí k delaminaci materiálu A od materiálu B.

Taková definice však naráží na několik problémů. Jedním z nich je její univerzálnost. Kvůli různým napětím v tenkých vrstvách, které vznikají v důsledku použití různých technik povlakování materiálu A tenkou vrstvou B a vyvinutí rozdílných morfologií, dojde mnohem pravděpodobněji k delaminaci vrstvy s větším napětím. V případě použití stejné techniky a vyvinutí stejného napětí hraje roli také tloušťka vrstvy, u tlustší vrstvy nastane delaminace pravděpodobněji než u tenké, protože síla potřebná k delaminaci je lineárně závislá na tloušťce vrstvy. Také odolnost vrstev na různé typy namáhání se liší. Povrchové vrstvy většinou odolávají smykové delaminaci lépe než tahové.

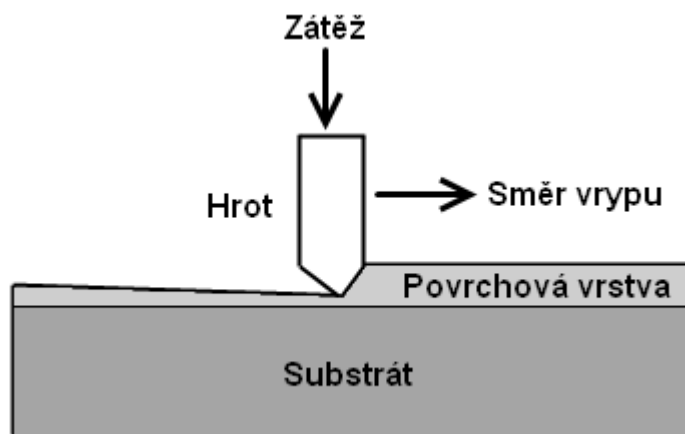
Kvůli těmto problémům musí být pro dosažení jednoznačného měření adheze přesně specifikována řada experimentálních podmínek, takže není možné použít jednoduchou měřicí metodu, což je problém především z praktického hlediska. Přesné specifikování podmínek navíc komplikuje použitelnost výsledků pro předpovídání delaminace materiálu A a materiálu B. Proto je výhodnější nahradit výše uvedenou definici adheze definicí následující:

- Adheze A k B je relativním vyjádřením hodnoty indikující tendenci soudržnosti materiálu A k materiálu B odvozené z pozorování nebo z měření.
- Přesný význam tohoto pojmu závisí na detailech použité měřicí techniky a experimentálních podmínkách. Z nich také vyplývá charakter získaných výsledků, který může být kvalitativní, kvantitativní nebo semikvantitativní. Ideální metoda by měla být plně kvantitativní.

Pro měření adheze tenkých vrstev existuje několik více či méně univerzálních technik, které se obecně dělí na destruktivní a nedestruktivní. Patří mezi ně nukleační metody, založené na sledování kinetiky tvorby tenké vrstvy, mechanické metody, jako odlupovací zkouška (*peel test*), vrypová zkouška (*scratch test*), ohybová zkouška (*beam-bending test*), *pull test*, *blister test*, rentgenová metoda, laserové odštěpování a jiné. Širší a podrobnější přehled metod uvádí např. Lacombe nebo Mittal. [31, 32]

2.5.2. Vrypová zkouška (*scratch test*)

Vrypová zkouška je v současnosti jednou z nejoblíbenějších metod měření adheze v průmyslu i v akademickém prostředí, především pro svou relativní jednoduchost. V podstatě ji lze považovat za upravení nebo rozšíření nanoindentačního testu, který spočívá ve vtlačení hrotu indentoru do povrchu vzorku. Při vrypové zkoušce je doplněn podélný pohyb indentoru, schematické znázornění představuje Obr. 11. [31]



Obr. 11: Schematické znázornění vrypové zkoušky [31]

Na základě elementární mechanické analýzy odvodili Benjamin s Weaverem vztah pro smykovou sílu F , kterou při svém pohybu překonává hrot:

$$F = \frac{A \cdot H}{\sqrt{R^2 - A^2}} \quad [31]$$

$$A = \sqrt{\frac{W}{\pi \cdot H}} \quad [31]$$

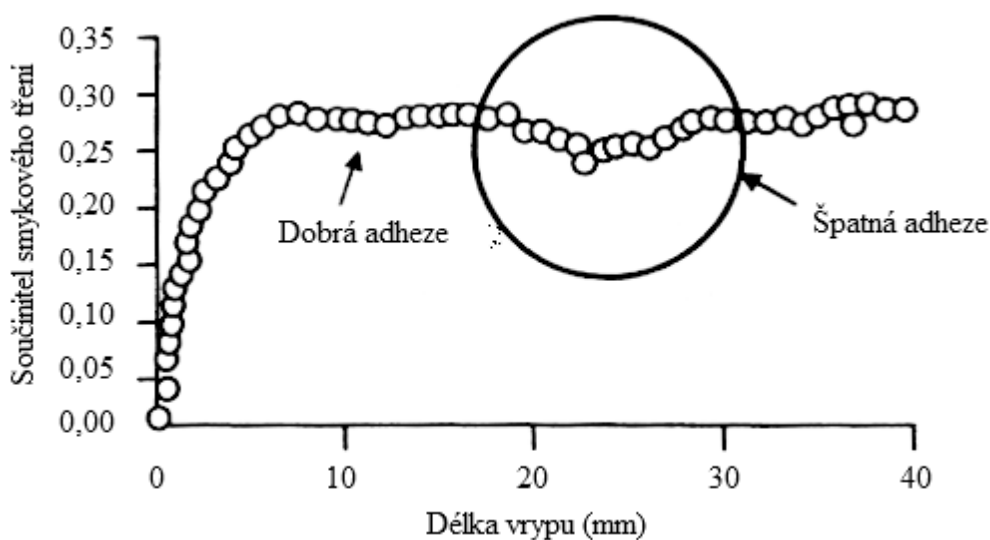
kde A je poloměr kontaktního kruhu hrotu, R je poloměr vrcholu hrotu, W je aplikovaná zátěž kolmá na povrch povrchové vrstvy a H je indentační tvrdost substrátu. Předpokládali, že zátěž W nutná na odstranění povrchové vrstvy od substrátu by mohla být mírou adheze, což však naráží na několik problémů, jako např.:

- Delaminace povrchové vrstvy může nastat, ačkoli hrot neodstraní veškeré její zbytky až k substrátu.

- Průběh trasy vrypu závisí na elastoplastických vlastnostech povrchové vrstvy i substrátu. Vrypová zkouška funguje nejlépe, pokud je alespoň jedna z částí substrát/povrchová vrstva z relativně tvrdého materiálu.
- Při provádění vrypu nastávají různé termomechanické jevy a nelineární projevy chování materiálu, např. viskoplastický tok, mechanická porucha v povrchové vrstvě, substrátu nebo na jejich rozhraní.

Ve snaze zlepšit vyhodnocení vrypové zkoušky zavedli Oroshnik a Croll koncept prahového selhání adheze (*Threshold Adhesion Failure*, TAF), který detekuje selhání adheze na základě pozorování propuštěného světla povrchovou vrstvou za pomoci mikroskopu. Zátěž potřebná na pozorování vznikajících defektů se určí postupným zvyšováním zátěže v průběhu vrypu. Rovněž zjistili, že získaná data značně závisí na přesné topografii použitého hrotu a na materiálu, ze kterého je vyrobený, žádné dva hroty nedávají stejné výsledky. Nesférické hroty navíc neodpovídají vztahu odvozenému Benjaminem a Weaverem. Při takové zkoušce obvykle nastává přechod z elastické deformace na plastickou, pokud povrch tvoří tenká vrstva, může eventuálně docházet k delaminaci. [31]

U dnešních moderních přístrojů se většinou postupně zvyšuje normálová síla aplikovaná na indentor za současného horizontálního pohybu vzorku, přičemž za indikaci odolnosti se považuje minimální síla, při které nastane selhání adheze a vznik defektu. K detekci kritické zátěže lze využít různé techniky, jako např. optickou mikroskopii, akustickou emisi nebo analýzu součinitele smykového tření (viz. *Obr. 12*). Získané hodnoty sice značně závisí na rychlosti provádění vrypu a zvyšování zátěže, tvaru a poloměru hrotu, tvrdosti substrátu, tloušťce povrchové vrstvy a některých dalších parametrech, výhodnost vrypové zkoušky však spočívá v možnosti provádět komparativní testy. [31, 33]

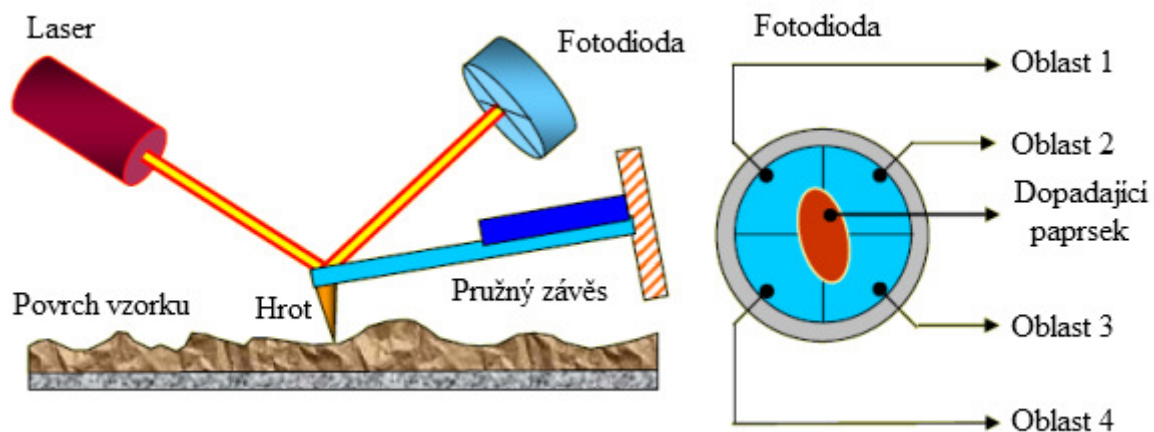


Obr. 12: Příklad vyhodnocení kritické zátěže na základě součinitele smykového tření [33]

2.5.3. Miroskopie atomárních sil (AFM)

Miroskopie atomárních sil (*Atomic Force Microscopy*, AFM) se řadí mezi techniky skenovací sondové mikroskopie (*Scanning Probe Microscopy*, SPM), které umožňují analýzu morfologie povrchů tuhých těles a lokálních vlastností s vysokým prostorovým rozlišením. Funguje na principu silové interakce mezi povrchem vzorku a sondou (hrotem) na pružném závěsu (*cantilever*). Uplatňují se zde hlavně Van der Waalsovy síly a elektrostatické odpudivé

síly. Vlivem tohoto působení dochází k ohýbání závěsu, kdy obecně při malé vzdálenosti hrotu od povrchu je hrot odpuzován a naopak při větší vzdálenosti je hrot přitahován. Pro vyhodnocení pohybu bývá často používaná optická metoda nazývaná *beam-bounce*, kdy na závěs dopadá laserový paprsek, který po odrazu dopadá na střed fotodiody rozdělené na čtyři části. Současně s vychýlením závěsu dojde k vychýlení dopadajícího paprsku a změně rozložení intenzit mezi jednotlivé části fotodiody. Schematické znázornění představuje Obr. 13. Na základě tohoto signálu zajišťuje systém zpětné vazby (*feedback*, FB) během posunu v osách x a y také posun ve vertikální ose z , aby udržoval konstantní přednastavenou vzdálenost hrotu od povrchu vzorku. Pro přesné pohybování vzorku a hrotu se používají velmi citlivé piezokeramické převodníky. [34]



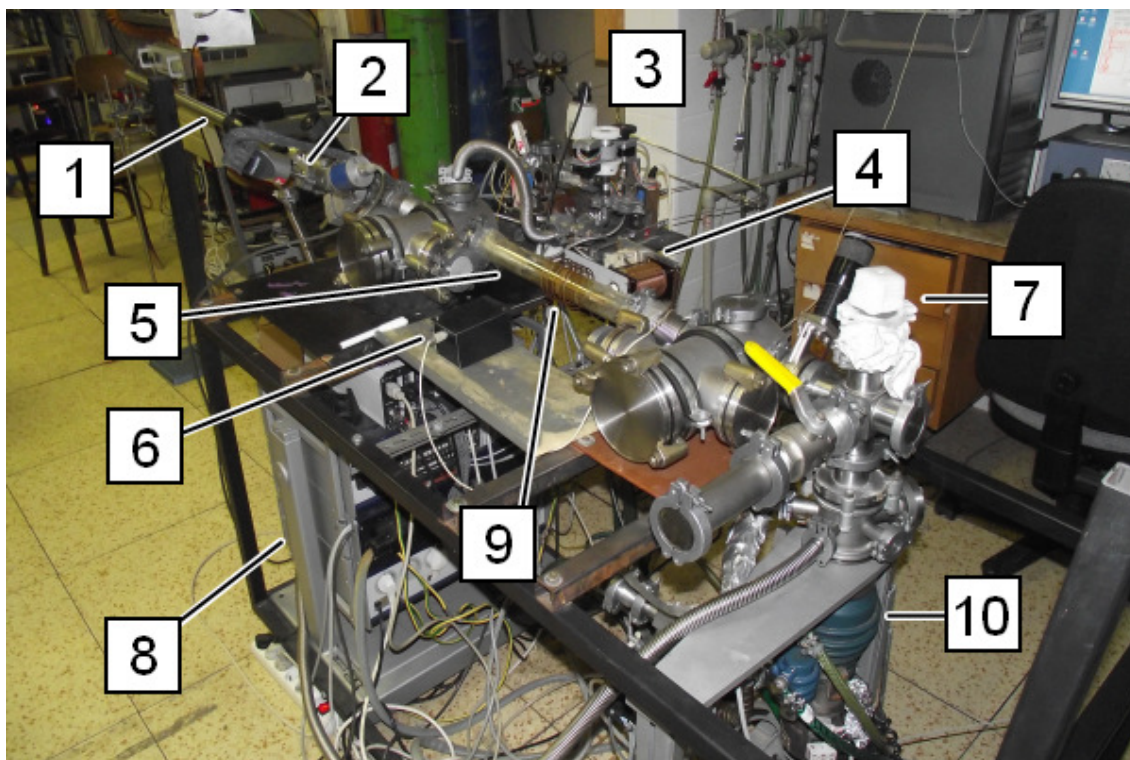
Obr. 13: Schematické znázornění AFM mikroskopu s *beam-bounce* detekcí [34]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Příprava vzorků

3.1.1. Depoziční systém

Pro depozici vzorků byla použita aparatura s tubulárním reaktorem s označením A2, která byla navržena a dimenzována tak, aby její reakční komora, tvořená trubicí z borokřemičitého skla, umožňovala depozici tenkých vrstev na vlákna. Pro vkládání vzorků do aparatury se používá magnetický manipulátor z nerezové oceli.



Obr. 14: Aparatura A2

(1) magnetický manipulátor, (2) vakuové měrky, (3) průtokoměry a zásobník s monomerem, (4) přizpůsobovací člen, (5) reaktorová trubice, (6) fotodioda, (7) vymrazovací past, (8) ovládací elektronika, (9) cívka, (10) difúzní vývěva

Čerpací systém aparatury byl zvolen s ohledem na požadované pracovní tlaky jako dvojestupňový a byl dodán firmou Lavat Chotutice. Jeho základ tvoří rotační olejová vývěva Leybold-Trivac D16B s čerpací rychlostí $18,9 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ a pracovním rozsahem od atmosférického tlaku po 10^{-1} Pa a difúzní vývěva DB63P s čerpací rychlostí $110 \text{ l} \cdot \text{hod}^{-1}$ a pracovním rozsahem od 10^1 Pa do $5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$. Další součásti představuje programátor vakua PV 01, vakuometr Pirani VPR 01 s měřicím rozsahem od 10^5 Pa do 10^{-1} Pa , vakuometr Penning VPG 01 s měřicím rozsahem od 10^{-1} Pa do 10^{-6} Pa , vakuometr CTR 100 DN 16 s měřicím rozsahem od $133,32 \text{ Pa}$ do 10^{-2} Pa sloužící pro měření tlaku v průběhu depozice, pneumatické ventily pro řízení toku čerpaného plynu, ventilátor pro rychlejší chlazení difúzní vývěvy a recirkulační vodovodní okruh s chladicím zařízením a čerpadlem pro chlazení difúzní vývěvy. Pro odstranění par oleje z vývěv je součástí aparatury vymrazovací past chlazená kapalným dusíkem (Linde gas).

Pro generaci plazmatu lze použít kyslík 4.5 a argon 5.0 v tlakových lahvích dodanými firmou Linde gas a monomer, který je kvůli dosažení konstantního tlaku jeho par udržován ve

skleněné nádobce uložené v termostatu ve vodní lázni o stálé teplotě 15,0 °C. Průtok plynů v aparatuře je řízený průtokoměry od firmy Bronkhorst ovládanými přes řídicí počítač. Pro dávkování argonu je k dispozici průtokoměr s rozsahem 2-100 sccm, pro dávkování kyslíku jsou k dispozici dva průtokoměry, první s rozsahem 2-100 sccm a druhý s rozsahem 0,06-3 sccm pro přesnější dávkování kyslíku během samotné depozice. Pro dávkování monomeru je k dispozici průtokoměr kalibrovaný na dusík s rozsahem 0,2-10 sccm, který proto musel být kalibrován experimentálně ze závislosti nárůstu tlaku v uzavřené aparatuře v čase při různých nastavených průtocích. Experimentálně byl kalibrován také průtokoměr pro nižší průtoky kyslíku, protože se ukázalo, že nefungoval přesně.

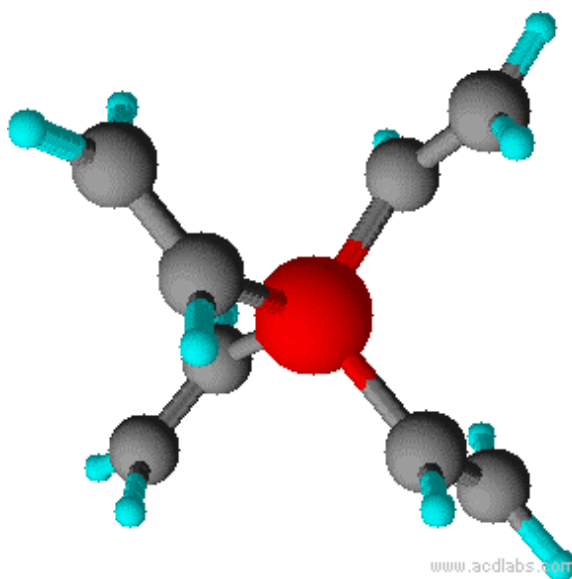
Pro generaci plazmatu byl použit tranzistorový generátor PG 50, který může dodávat plynule měnitelný výkon v rozmezí 0-50 W s frekvencí 13,56 MHz (radiofrekvence). Součástí generátoru jsou wattmetry pro měření postupného a odraženého výkonu. Ke generátoru je přes standardní přizpůsobovací člen připojena cívka s pěti závity. Generátor je upravený také pro pulsní provoz, což umožňuje dosahovat nižšího efektivního výkonu P_{eff} , který je definován vztahem:

$$P_{\text{eff}} = P_{\text{total}} \cdot \frac{t_{\text{on}}}{t_{\text{on}} + t_{\text{off}}}$$

kde P_{total} je maximální výkon (50 W), t_{on} doba jednoho pulsu, kdy je dodáván výkon, a t_{off} doba mezi dvěma pulsy, kdy výkon dodáván není. Nejkratší možná doba jednoho pulsu je 1 ms.

3.1.2. Tetravinylsilan

Jako vhodný monomer pro depozici a-SiOC:H byl vybrán tetravinylsilan (Sigma Aldrich), protože neobsahuje kyslík, jehož množství ve směsi tak mohlo být regulováno vhodným poměrem průtoku par monomeru a plynného kyslíku. Dalším důvodem byla přítomnost vinylových skupin. Pokud by se podařilo objevit experimentální podmínky, při kterých by zůstaly zachovány v plazmovém polymeru, byly by velkým přínosem pro přípravu kompozitního materiálu díky provázání s matricí během síťování, avšak tato problematika nebyla zkoumána v rámci této práce.



Obr. 15: Vizualizace molekuly tetravinylsilanu v programu ACD Labs ChemSketch

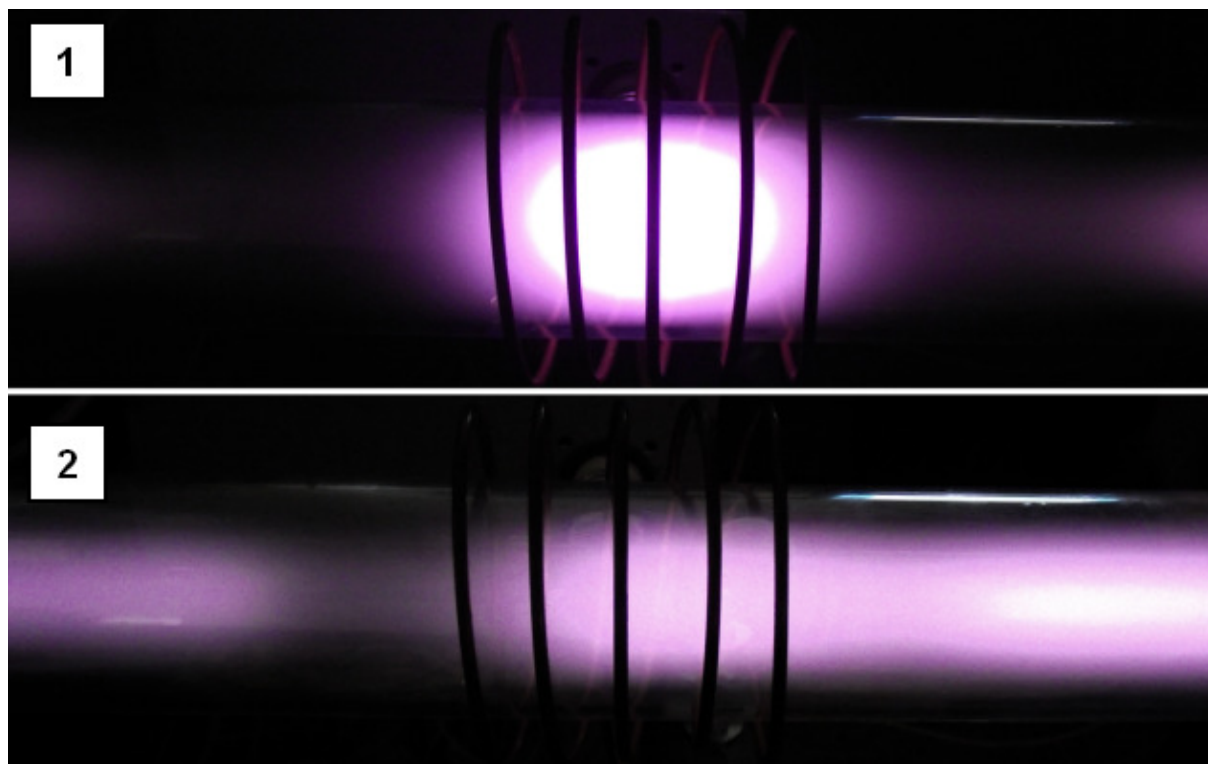
Tabulka 5: Vlastnosti tetravinylsilanu

Vzorec	$(\text{CH}_2 = \text{CH})_4\text{Si}$
Čistota	97 %
Molekulová hmotnost	$136,27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Hustota	$0,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Teplota varu	130-131 °C
Index lomu	1,461

3.1.3. Depozice tenkých vrstev

Tenké vrstvy byly deponovány na destičky z oboustranně leštěného křemíku o velikosti $10 \times 10 \times 0,6 \text{ mm}$ (On Semiconductor, ČR) a na podložní mikroskopická sklíčka o velikosti $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ (Knittel Gläser, Německo). Substráty byly před depozicí vyčištěny ultrazvukem, nejdříve po dobu 15 minut v ethanolu a následně dalších 15 minut ve vodě. Pro kontrolu stability plazmatu byl použit osciloskop HAMEG HM1507-3 s fotodiodou.

Standardním přizpůsobovacím členem lze nastavit výboj do dvou módů. První z nich, „vajíčko“, má centrum výboje ostře lokalizované pod cívkou, druhý se vyznačuje intenzitou rozloženou v celém reaktoru. Módy výboje zachycuje *Obr. 16*. Pro depozice byl používán první z módů kvůli větší hustotě energie v oblasti pod cívkou.



Obr. 16: Módy výboje

(1) výboj s ostře lokalizovaným centrem pod cívkou, (2) výboj s intenzitou rozloženou v celém reaktoru

Depozice plazmových polymerů probíhala následovně:

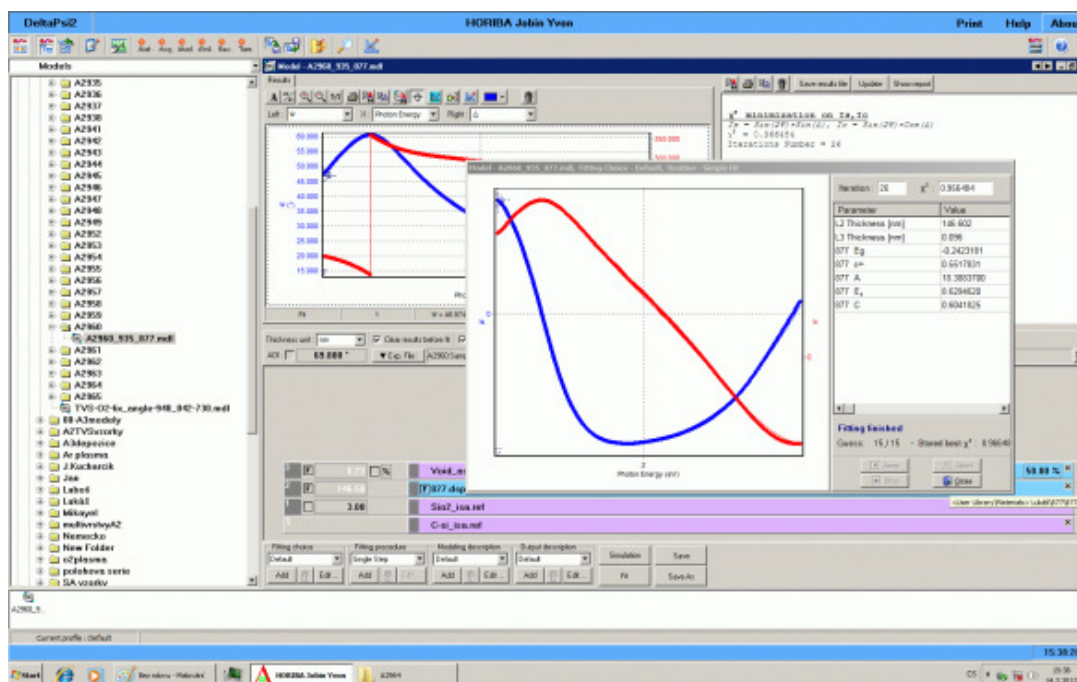
- Založení nového vzorku do manipulátoru
- Vyčerpání aparatury na mezní tlak $2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$
- Vymrazování kapalným dusíkem do dosažení tlaku v řádu 10^{-4} Pa

- Vsunutí vzorku do reaktoru pod cívku
- Nastavení průtoku kyslíku na 5 sccm a zaškrcení tlaku na 4 Pa
- Aktivace povrchu vzorku po dobu 10 minut v kyslíkovém plazmatu při $P_{\text{eff}} = 25 \text{ W}$
- Vypnutí výboje a zastavení přívodu kyslíku
- Vysunutí vzorku do komory manipulátoru a oddělení od zbytku aparatury
- Nastavení průtoku argonu na 10 sccm a zaškrcení tlaku na 10 Pa
- Čištění reaktoru argonovým plazmatem po dobu 10 minut při $P_{\text{eff}} = 25 \text{ W}$
- Vypnutí výboje, kontrola zaškrcení referenčního tlaku na 10,0 Pa, zastavení přívodu argonu
- Odpuštění par monomeru kontaminovaných vzduchem
- Nastavení průtoku monomeru, případně kyslíku
- Zapnutí a vyladění výboje, používán P_{eff} v rozmezí 0,1-10,0 W (odpovídá střídám 1:499-1:4)
- Vsunutí vzorku do reaktoru pod cívku, depozice tenké vrstvy
- Vypnutí výboje, zastavení přívodu monomeru a kyslíku
- Otevření ventilů a proplachování 10 sccm argonu po dobu 1 hodiny
- Ponechání v reaktoru pod vakuem do dalšího dne
- Uzavření vzorku v komoře manipulátoru, vyjmutí a založení nového vzorku

3.2. Charakterizace tenkých vrstev

3.2.1. Spektroskopická elipsometrie

Elipsometrie byla měřena na spektroskopickém elipsometru Jobin-Yvon UVISEL, který je zabudován do aparatury s planparalelními elektrodami nazývané A3 pro měření in-situ. Skládá se z řídicí jednotky, xenonové lampy o výkonu 75 W, polarizátoru, modulátoru a multikanálového spektrografu s monochromátorem. Měření byla provedena v rozsahu 250-830 nm s krokem 2 nm pomocí programu DeltaPsi 2, který byl použit také na vyhodnocení spekter. Rozhraní tohoto programu je zachyceno na Obr. 17.

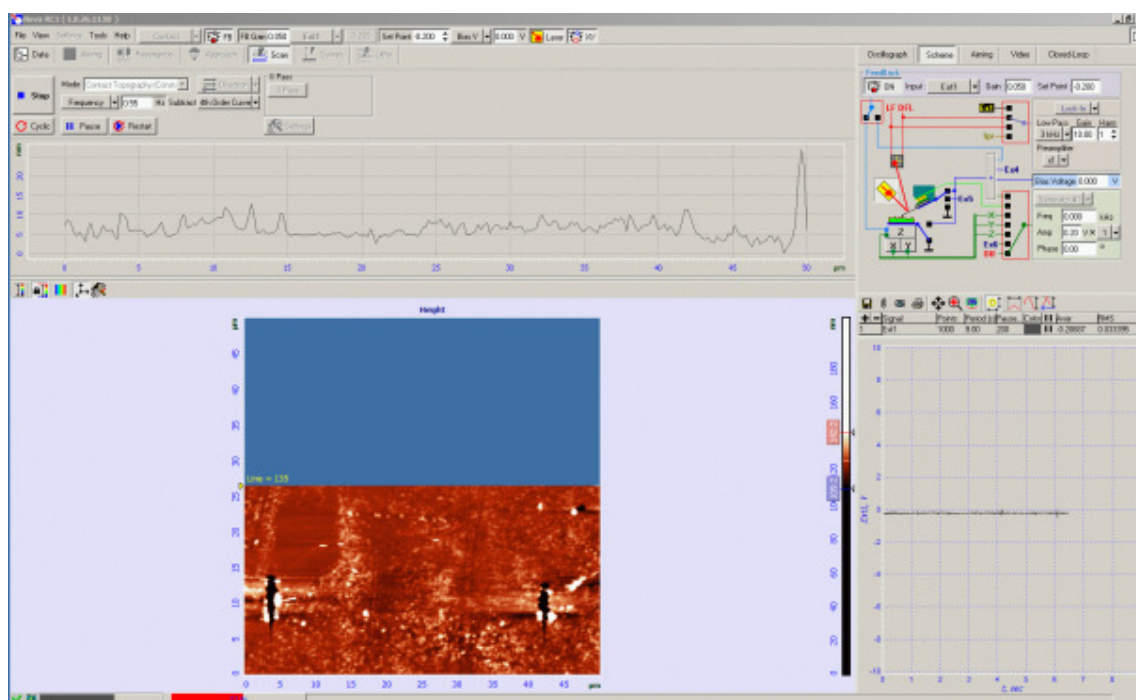


Obr. 17: Rozhraní programu DeltaPsi 2

3.2.2. Vrypová zkouška a mikroskopie atomových sil

Vrypové zkoušky i skenování metodou AFM byla provedena na přístroji NTEGRA Prima od společnosti NT-MDT. Pro provádění vrypové zkoušky byla místo původní měřicí hlavy s hrotem použita speciální indentační hlava TriboScope od společnosti Hysitron, Inc. zabudovatelná do tohoto přístroje. Celé zařízení je umístěno na stolku TS-150 od společnosti Table Stable, který aktivně tlumí vibrace.

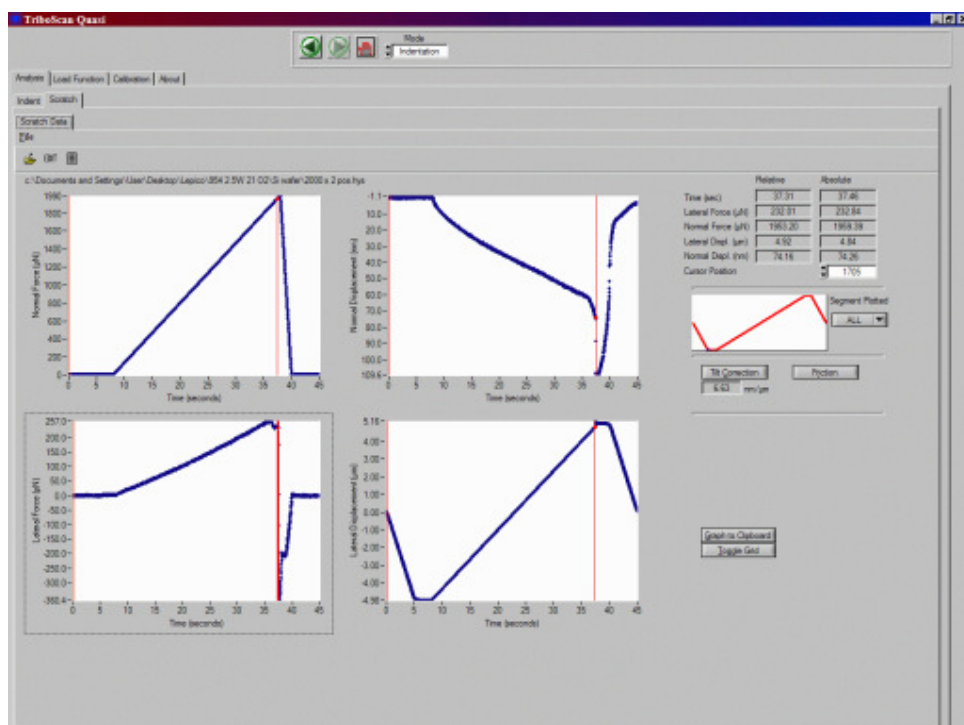
Vzorky byly před samotným měřením nalepeny na magnetické kruhové podložky, díky kterým byly uchyceny na magnetický podstavec přístroje. Pro předběžnou kontrolu a vybrání oblasti měření je součástí zařízení optický mikroskop. Ovládání přístroje zajišťuje elektronická jednotka připojená k počítači s ovládacím programem Nova. Rozhraní tohoto programu znázorňuje Obr. 18.



Obr. 18: Rozhraní programu Nova během skenování

Vrypová zkouška byla provedena na vrstvách o tloušťce 100 nm za použití diamantového konického hrotu o poloměru zakřivení 1 μm . Kalibrace hrotu byla provedena devíti nanoindentačními testy na křemenu při maximální zátěži 5 000-9 000 μN s krokem 500 μN .

Samotné vrypy byly provedeny postupným rovnoměrným zvyšováním normálové síly při horizontálním posunu o délce 10 μm . Maximum normálové síly (*Peak Force*) bylo voleno podle vzorku a pohybovalo se v rozmezí 2 000-3 000 μN . Indentační hlava je připojena na vlastní řídicí elektroniku se zpětnou vazbou (*Feedback*, FB) připojenou k řídicímu počítači s ovládacím programem TriboScan, který byl použit také na vyhodnocení naměřených dat. Rozhraní tohoto programu znázorňuje Obr. 19. Ze zátěžových křivek byla v místě, kde došlo k přerušení jejich spojitosti, odečtena kritická hodnota aplikované normálové síly. Vyhodnocování včetně ukázky typických průběhů vybraných závislostí se detailněji věnuje kapitola 4.4.



Obr. 19: Rozhraní programu Tribo Scan během vyhodnocování selhání adheze

Pro orientační skenování povrchu vzorků před a po provedení vrypů byla použita stejná měřicí hlava jako pro samotné provádění vrypů. Pro detailní skenování vrypů byl použit hrot s *cantileverem* NSG 03, jehož rezonanční frekvence je 47-150 kHz a tuhost (*force constant*) $0,35-6,06 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

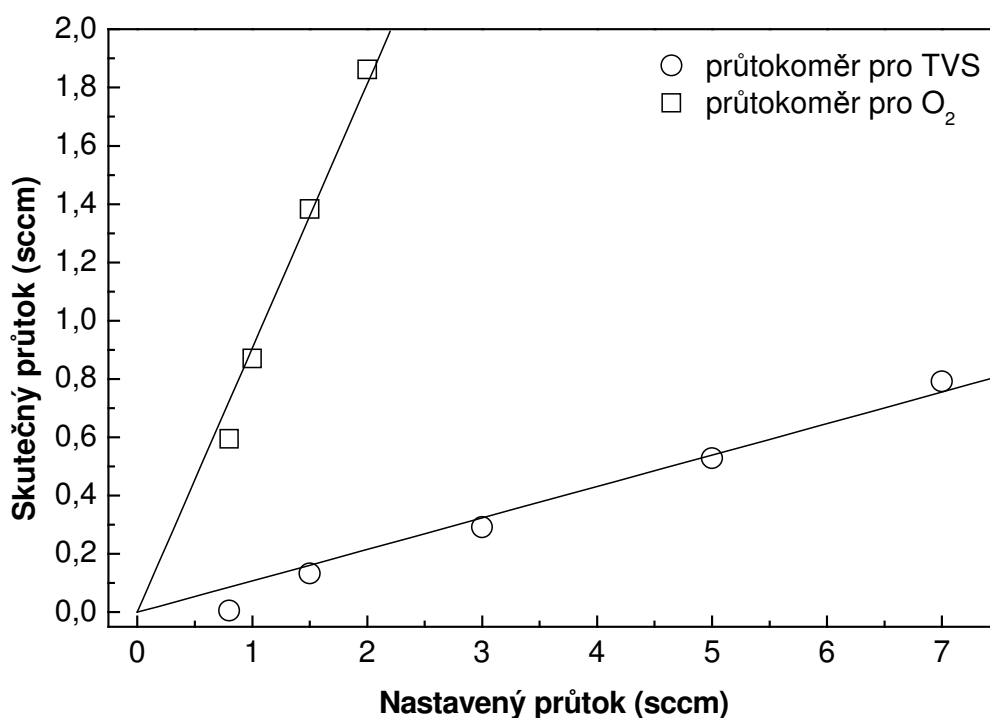
4.1. Připravené vzorky

Před samotnou přípravou vzorků byla provedena kalibrace průtokoměru pro TVS a pro kyslík (viz. kapitola 3.1.1). Pomocí průtokoměru pro argon a pro větší průtoky kyslíku byl ze závislosti změny tlaku na čase v uzavřené aparatuře při různých průtocích stanoven objem aparatury na $V = (6,290 \pm 0,060) \text{ dm}^3$. S využitím této hodnoty byly pro různé nastavené průtoky stanoveny průtoky skutečné. Získané hodnoty byly vyneseny do grafu na Obr. 20 a proloženy lineární regresí. Získané kalibrační rovnice jsou pro TVS:

$$F_{\text{skut.}} = 0,1079 \cdot F_{\text{nast.}}$$

a pro kyslík:

$$F_{\text{skut.}} = 0,9058 \cdot F_{\text{nast.}}$$



Obr. 20: Závislost skutečného průtoku na nastaveném pro tetravinylsilan a kyslík

V rámci této práce byly připraveny dvě série vzorků. Při první „výkonnostní“ sérii byl zachováván průtok TVS 0,80 sccm (odpovídá nastaveným 7,0 sccm) a měnil se efektivní výkon v rozsahu 0,1-10,0 W. Vyšší efektivní výkony nebyly používány kvůli problémům se stabilitou výboje. Při druhé „kyslíkové“ sérii byl použit efektivní výkon 2,5 W a měnil se obsah kyslíku v depoziční směsi v rozsahu 0-71 % tak, aby se celkový průtok udržel přibližně konstantní. S rostoucím obsahem kyslíku byla pozorována snižující se stabilita výboje a jeho vyladění přizpůsobovacím členem bylo obtížnější. Přehledy připravených vzorků zachycují Tabulka 6 a Tabulka 7. Hodnota $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$ charakterizuje použitý pulzní režim, P_{eff} efektivní výkon, p_{TVS} tlak po puštění monomeru (bez výboje), $p_{\text{TVS/O}_2}$ tlak po puštění kyslíku (s puštěným monomerem), p_{DEP} tlak během depozice, F_{TVS} průtok monomeru, F_{O_2} průtok kyslíku, $F_{\text{celkový}}$ celkový průtok směsi a x_{O_2} obsah kyslíku ve směsi.

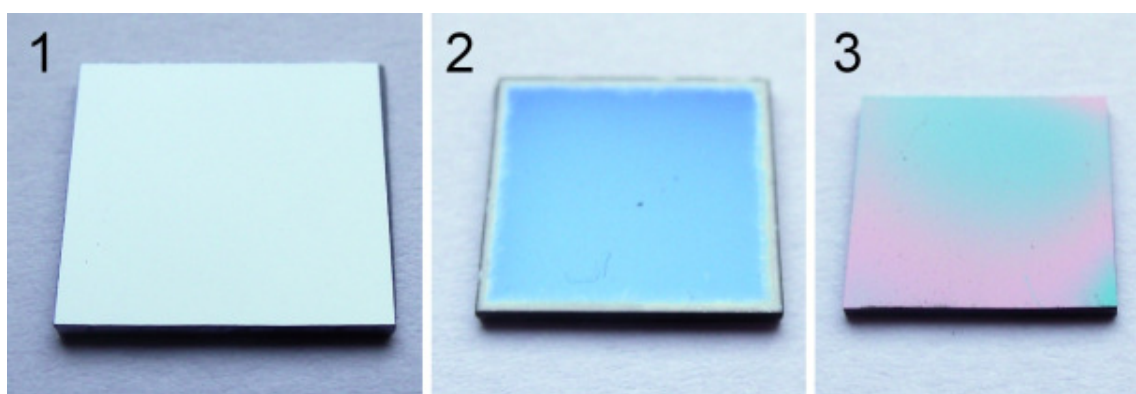
Tabulka 6: Přehled parametrů depozic výkonnostní série

$t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$	P_{eff} (W)	p_{TVS} (Pa)	p_{DEP} (Pa)	Dep. rychlost (nm·min ⁻¹)
1/4	10,0	1,32	0,71	66,1
1/9	5,0	1,28	0,87	98,2
1/19	2,5	1,29	0,96	141,5
1/99	0,5	1,28	1,26	57,8
1/499	0,1	1,30	1,35	10,4

Tabulka 7: Přehled parametrů depozic kyslíkové série

F_{TVS} (nastavený) (sccm)	F_{O_2} (nastavený) (sccm)	$F_{\text{celkový}}$ (sccm)	x_{O_2} (%)	p_{TVS} (Pa)	$p_{\text{TVS/O}_2}$ (Pa)	p_{DEP} (Pa)	Dep. rychlost (nm·min ⁻¹)
0,80 (7,0)	0,00 (0,0)	0,80	0	1,32	-	1,03	141,5
0,80 (7,0)	0,09 (0,1)	0,89	10	1,29	1,30	0,99	140,4
0,66 (6,0)	0,18 (0,2)	0,84	21	1,12	1,22	0,85	101,4
0,54 (5,0)	0,27 (0,3)	0,81	33	1,00	1,20	0,72	64,8
0,43 (4,0)	0,36 (0,4)	0,79	46	0,77	1,07	0,60	54,0
0,32 (3)	0,54 (0,6)	0,86	63	0,58	1,15	0,66	41,4
0,22 (2,0)	0,54 (0,6)	0,76	71	0,41	0,99	0,59	22,2

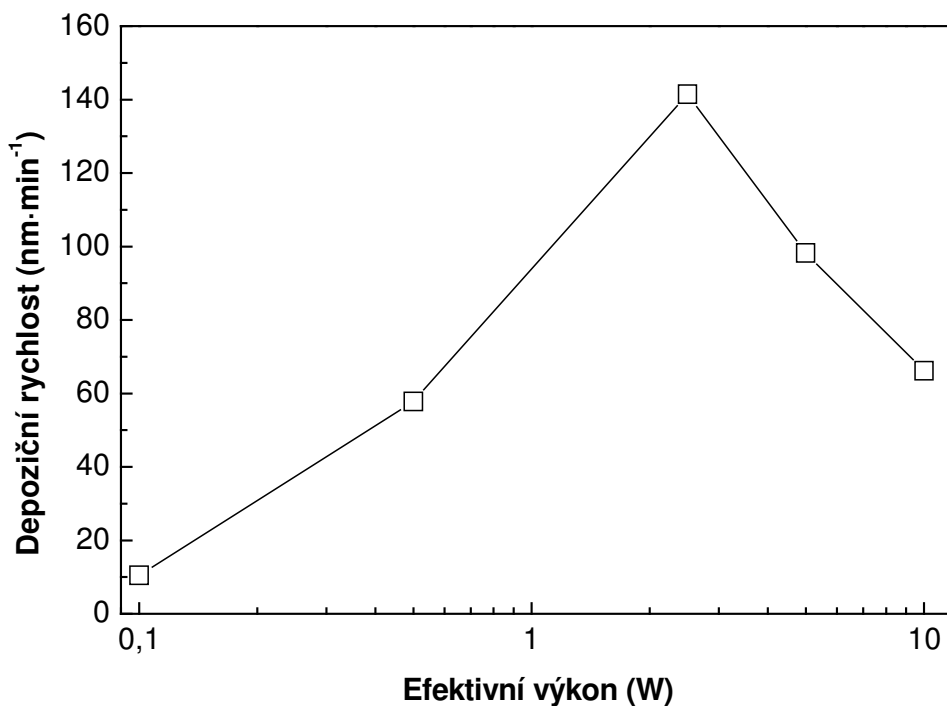
Série byly připraveny v tloušťce 0,1 μm a 1,0 μm . Jak demonstruje *Obr. 21*, tloušťku vrstvy plazmového polymeru na křemíkovém substrátu lze orientačně rozlišit i vizuálním pozorováním. Pro přesné měření tloušťky, ze které byla stanovena také depoziční rychlost, byla použita elipsometrie, které se podrobněji věnuje následující kapitola.



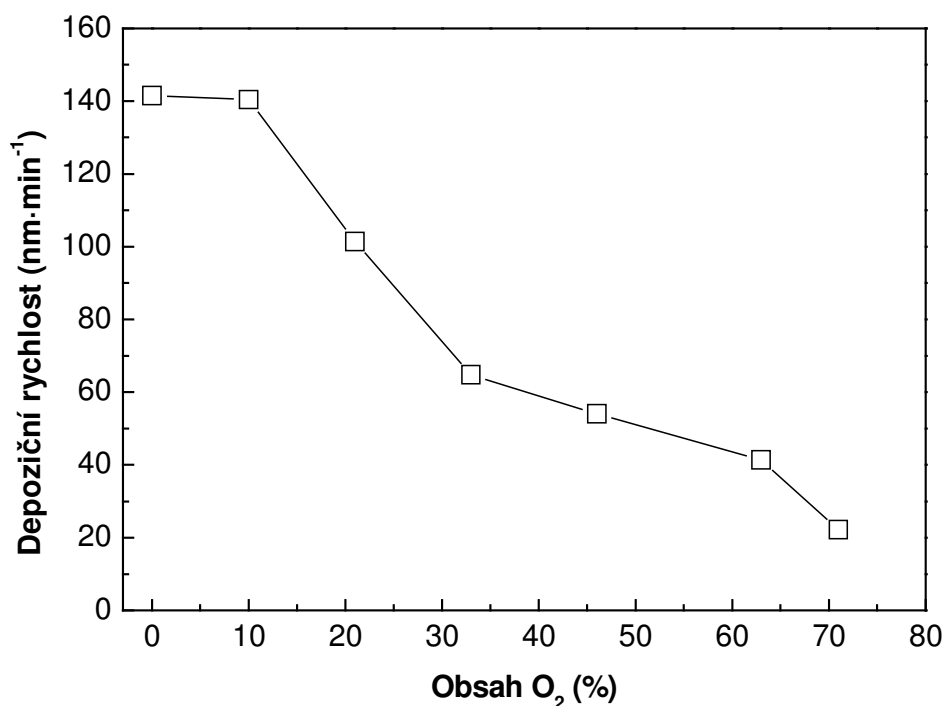
*Obr. 21: Ukázky vzorků s různě tlustou vrstvou plazmového polymeru
(1) čistý křemík, (2) 0,1 μm , (3) 1,0 μm*

4.2. Spektroskopická elipsometrie

Z tloušťky připravených vrstev, stanovené elipsometrií, a depozičního času byla stanovena depoziční rychlost. Na Obr. 22 je znázorněn vliv použitého efektivního výkonu na depoziční rychlost. Je vidět, že závislost není monotónní, ale depoziční rychlost se zvětšujícím se efektivním výkonem narůstá a dosahuje maxima při efektivním výkonu 2,5 W. Při dalším zvyšování efektivního výkonu depoziční rychlost klesala, což pravděpodobně souvisí s Inagakiho konceptem nedostatku monomeru (viz. Obr. 5).



Obr. 22: Závislost depoziční rychlosti na efektivním výkonu



Obr. 23: Závislost depoziční rychlosti na obsahu kyslíku ve směsi

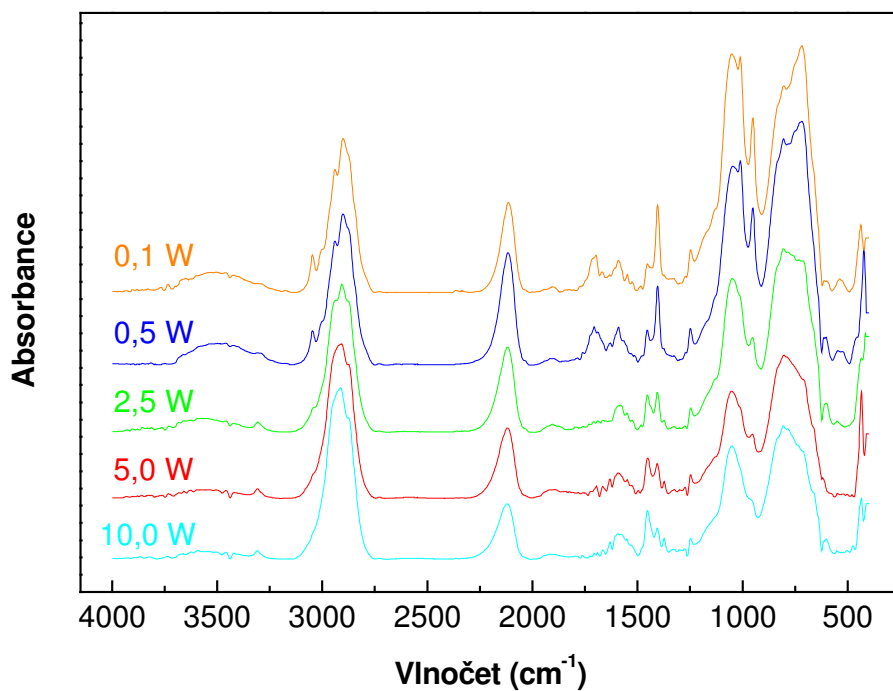
Obr. 23 znázorňuje vliv depoziční rychlosti na obsahu kyslíku ve směsi s monomerem. Depoziční rychlost klesala s rostoucím obsahem kyslíku ve směsi. Přítomnost 10 % kyslíku neměla při tomto výkonu znatelný vliv na depoziční rychlost. Depoziční rychlost pro obsah kyslíku 71 % je nižší, než by odpovídalo trendu naznačenému ostatními depozičními rychlostmi. Mohlo by se jednat o experimentální chybu, ale tento pokles by mohl souviset také s výraznou odlišností chemické struktury, jak naznačují infračervená spektra, a změnou trendu u výsledků vrypové zkoušky při tomto obsahu kyslíku.

4.3. Infračervená spektrometrie

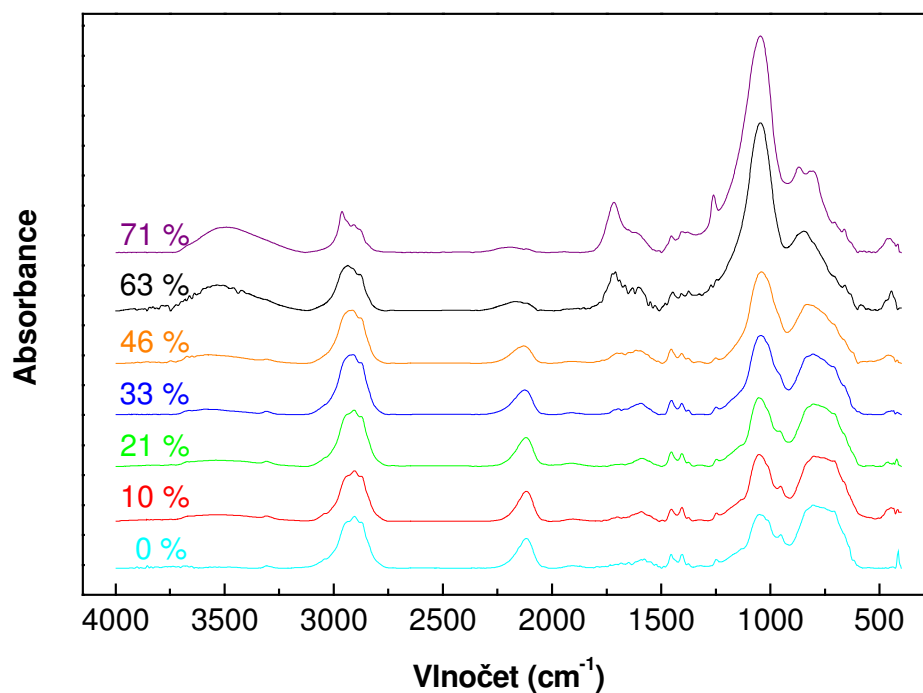
Tabulka 8: Přehled vybraných absorpčních pásů infračervené spektroskopii [20, 21, 35]

	Funkční skupina	Vlnově [cm⁻¹]
A	O–H <i>stretching</i>	3200-3650
B	CH a CH ₂ <i>stretching</i>	3000-2840
C	Si–H <i>stretching</i>	2110-2094
D	C=O <i>stretching</i>	1740-1680
E	C=C <i>stretching</i> ve vinylu	1650-1638
F	CH ₂ <i>scissoring</i>	1475-1445
G	CH ₂ <i>deformation</i> ve vinylu	1420-1412
H	CH ₂ <i>wagging</i> v Si–CH ₂ –R	1250-1200
I	Si–O–Si <i>stretching</i>	1100-1000
J	=CH <i>wagging</i> ve vinylu	995-985
K	=CH ₂ <i>wagging</i> ve vinylu	910-905
L	Si–O <i>bending</i>	885-830
M	Si–C <i>stretching</i>	730-710
N	Si–H <i>wagging</i>	668

Chemická struktura připravených vrstev plazmových polymerů byla posouzena podle jejich infračervených spekter. Přehled nejvýraznějších absorpčních pásů těchto spekter shrnuje Tabulka 8. Naměřená absorpční spektra vzorků výkonnostní série jsou znázorněna na Obr. 24. Absorpční pásy A, D a I, odpovídající vazbám obsahující kyslík, lze pozorovat i u spekter vzorků výkonnostní série, ačkoli molekula TVS žádný kyslík neobsahuje. Pravděpodobně se jedná o důsledek expozice plazmových polymerů vzdušnému kyslíku v době mezi přípravou vzorků a změřením infračerveného spektra. S klesajícím efektivním výkonem tyto pásy nabývaly na intenzitě, což by mohlo být vysvětleno rychlejší oxidací u méně zesíťovaných struktur, které by měly vznikat při nižších efektivních výkonech a které také vykazují vyšší intenzitu pásů dvojných vazeb ve vinylu E, J a K. Při vyšších výkonech naopak narostly na intenzitě pásy B a F odpovídající vazbám ve skupinách CH a CH₂ což by napovídalo většímu zesíťování. Při nižších efektivních výkonech se také zvětšila intenzita pásů I a M, které odpovídají vazbám s křemíkem.



Obr. 24: Infračervená spektra vzorků výkonostní série



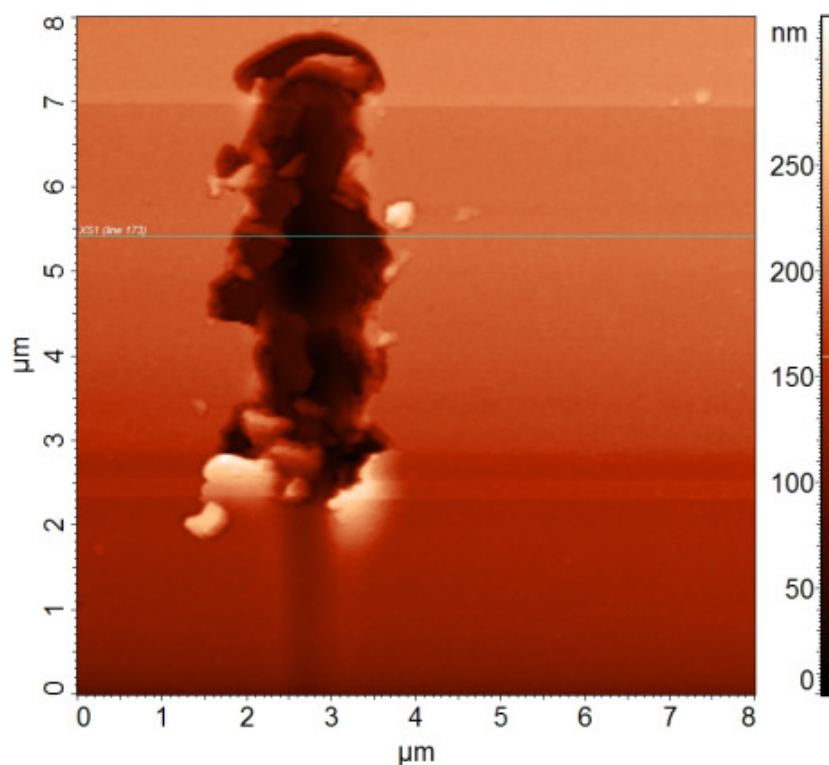
Obr. 25: Infračervená spektra vzorků kyslíkové série

Infračervená absorpční spektra vzorků kyslíkové série jsou znázorněna na Obr. 25. S rostoucím podílem kyslíku v depoziční směsi se zvětšovala intenzita pásů A, D, I a L odpovídajících vazbám, které obsahují kyslík. Se snižujícím se obsahem kyslíku spektra vykazují nižší intenzitu pásů odpovídajících vazbám ve vinylových skupinách, které, jak se zdá, by mohly snadno podléhat oxidaci. Jak je patrné z grafu, spektrum vzorku s obsahem kyslíku 71 % se výrazně liší od ostatních spekter. Při obsahu kyslíku 63 % by se dal tvar spektra označit za přechodný, neboť vykazuje jen některé z odlišností. Je velmi

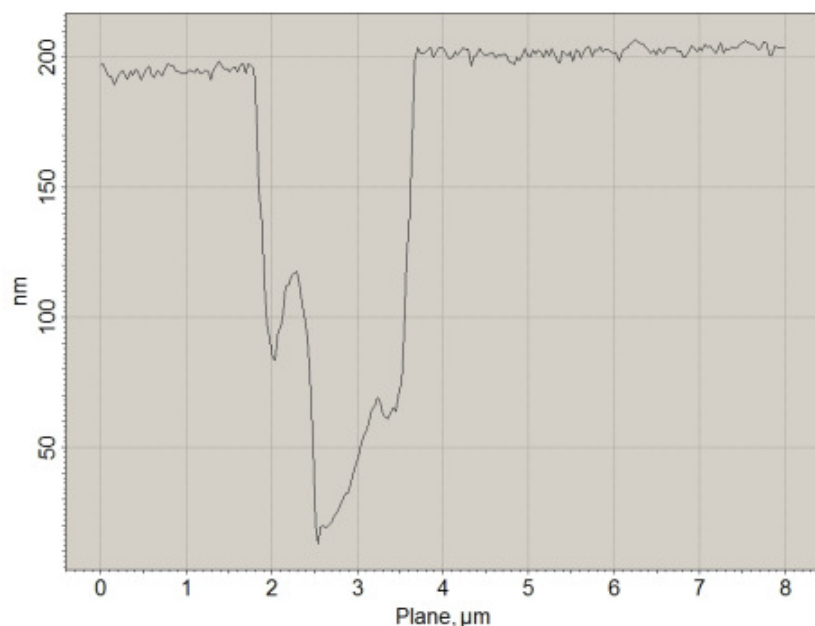
pravděpodobné, že při vyšším obsahu kyslíku v depoziční směsi dochází k výrazné změně ve struktuře plazmového polymeru.

4.4. Vrypová zkouška a mikroskopie atomárních sil

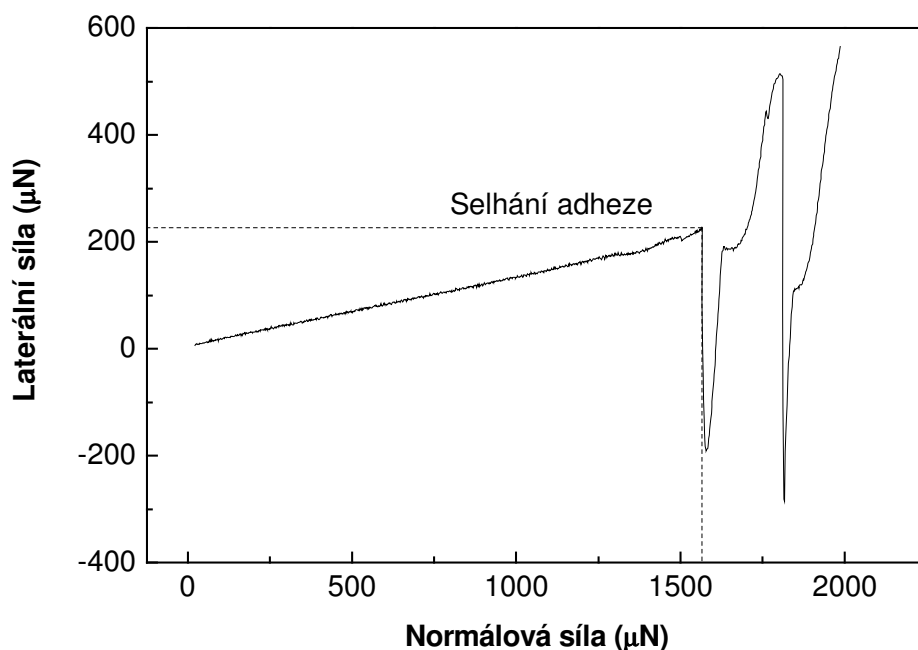
Na každém měřeném vzorku bylo provedeno 10 vrypů, které poté byly orientačně naskenovány s použitím kónického hrotu. U vybraných vrypů bylo provedeno také detailní skenování AFM hrotem. Příklad takového skenu je na *Obr. 26* a *Obr. 27* zachycuje hloubkový profil v místě vyznačeném na *Obr. 26*.



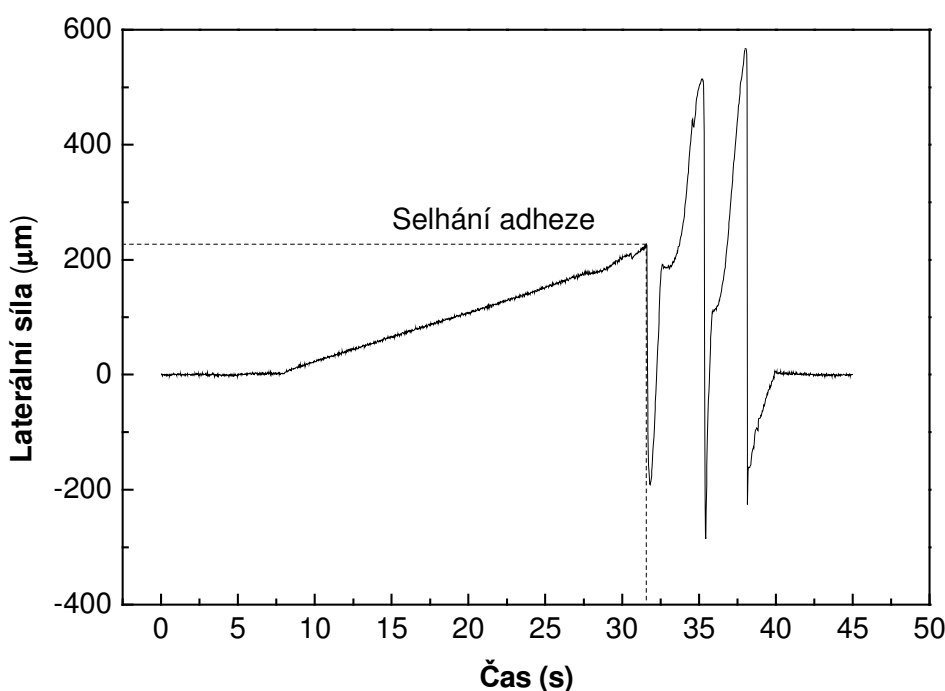
Obr. 26: Ukázka vrypu na skleněném substrátu skenovaného metodou AFM



Obr. 27: Hloubkový profil v místě vyznačeném na předchozím obrázku

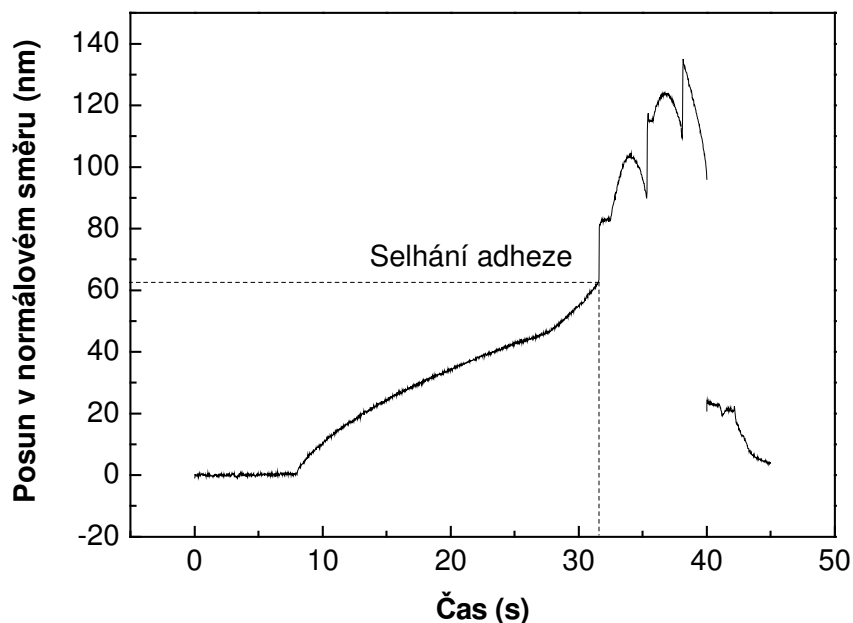


Obr. 28: Příklad závislosti laterální síly na normálové síle u vrypové zkoušky

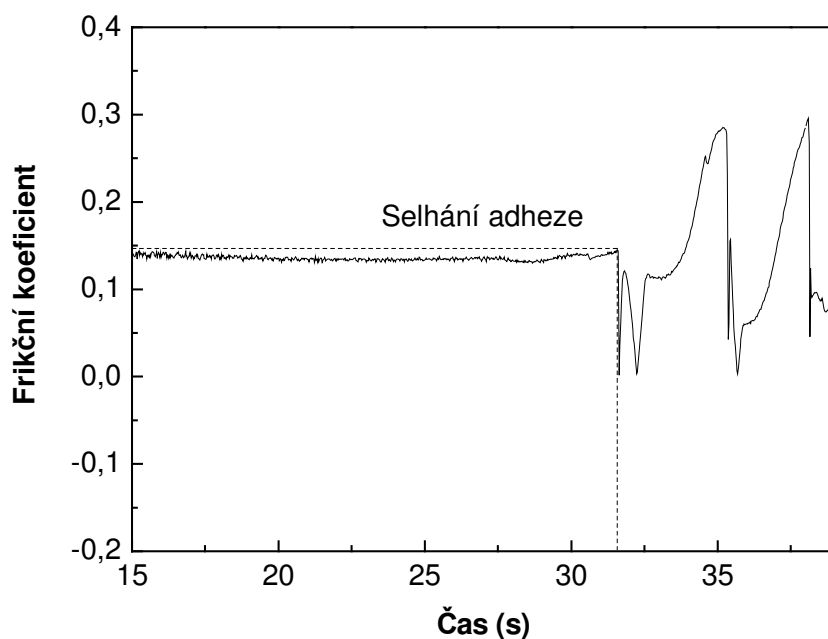


Obr. 29: Příklad závislosti laterální síly na čase u vrypové zkoušky

Hodnota kritické normálové síly byla odečtena ze zátěžových křivek. Sledovány byly laterální a normálová síla, posun v horizontálním a vertikálním směru a frikční koeficient jako funkce času. Normálová síla a posun v horizontálním směru byly řízeny ovládací jednotkou podle nastavené zátěžové funkce pomocí zpětné vazby. Pro vyhodnocení kritické zátěže byla použita závislost laterální síly na normálové síle s využitím závislosti posunu v normálovém směru na čase. Typické příklady průběhů vybraných zátěžových křivek s vyznačeným selháním adheze zachycují Obr. 28, Obr. 29 a Obr. 30. Na Obr. 31 je znázorněna závislost frikčního koeficientu na čase v době, kde došlo k selhání adheze.



Obr. 30: Příklad závislosti posunu v normálovém směru na čase u vrypové zkoušky

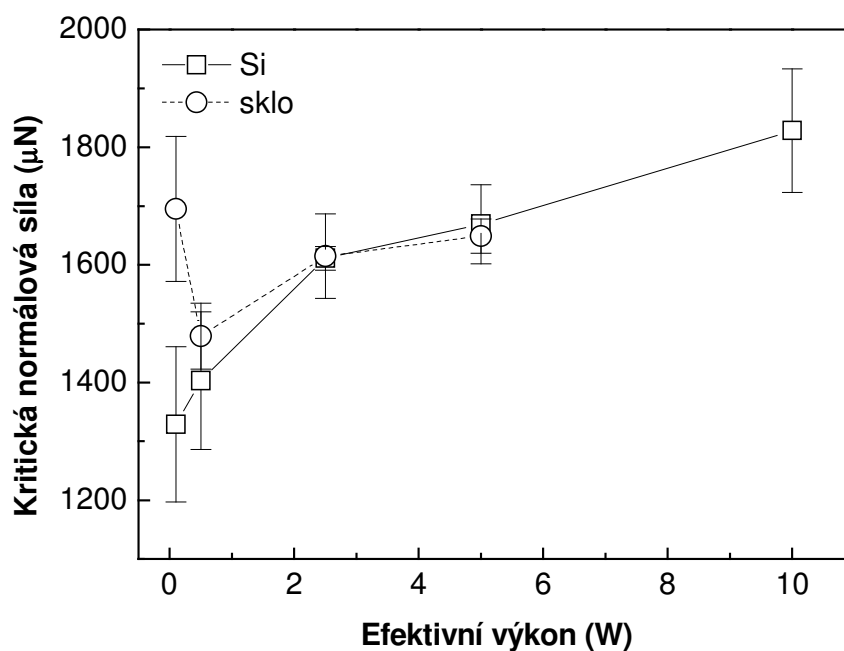


Obr. 31: Příklad závislosti frikčního koeficientu na čase u vrypové zkoušky

Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky výsledků vrypové zkoušky shrnuje *Tabulka 9* pro výkonnostní a *Tabulka 10* pro kyslíkovou sérii. Naměřené hodnoty byly znázorněny také graficky na *Obr. 32* a *Obr. 33*. Protože selhání adheze neprobíhá jednoznačně definovaným mechanismem, ale uplatňují se zde mimo jiné vlivy různých lokálních defektů a nerovností, nebylo ani vyhodnocení průběhu křivek vždy jednoznačné. Relativně vysoké směrodatné odchylky u některých měření byly pravděpodobně způsobeny těmito vlivy.

Tabulka 9: Hodnoty kritické normálové síly vzorků výkonnostní série

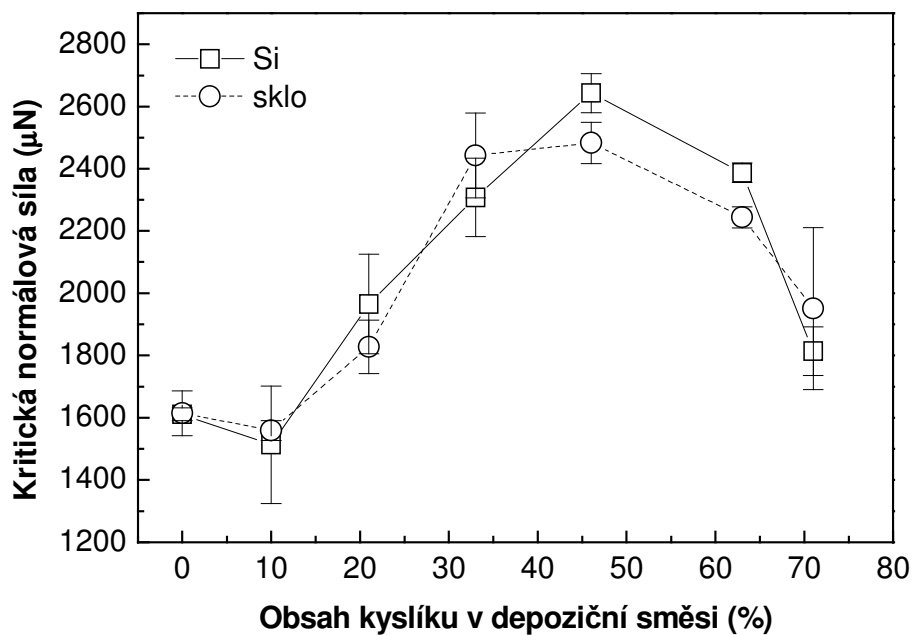
$P_{\text{eff.}}$ (W)	Si		sklo	
	Kritická zátěž (μN)	Směrodatná odchylka (μN)	Kritická zátěž (μN)	Směrodatná odchylka (μN)
10,0	1828	105	-	-
5,0	1669	67	1649	29
2,5	1611	20	1615	72
0,5	1403	117	1479	56
0,1	1329	132	1695	123



Obr. 32: Závislost kritické normálové síly na efektivním výkonu

Tabulka 10: Hodnoty kritické normálové síly vzorků výkonnostní série

x_{O_2} (%)	Si		sklo	
	Kritická zátěž (μN)	Směrodatná odchylka (μN)	Kritická zátěž (μN)	Směrodatná odchylka (μN)
0	1611	20	1615	72
10	1513	189	1559	32
21	1965	160	1828	86
33	2308	126	2443	136
46	2643	63	2483	67
63	2387	31	2244	34
71	1814	78	1951	260



Obr. 33: Závislost kritické normálové síly na obsahu kyslíku v depoziční směsi

U výkonnostní série se adheze zlepšovala spolu se zvětšujícím se efektivním výkonem. U kyslíkové série se adheze zlepšovala s přibývajícím množstvím kyslíku v depoziční směsi až do obsahu 46 %, kdy bylo dosaženo maxima. Pro vyšší obsahy kyslíku se adheze výrazně zhoršila, což pravděpodobně souvisí se změnou chemické struktury plazmových polymerů, která byla posouzena na základě infračervené spektroskopie. Z porovnání obou sérií vyplývá, že přidáváním kyslíku do depoziční směsi bylo dosaženo lepší adheze než zvětšováním efektivního výkonu.

5. ZÁVĚR

V rámci bakalářské práce byly metodou plazmochemické depozice z plynné fáze připraveny dvě série vzorků tenkých vrstev plazmových polymerů na skleněných a křemíkových substrátech, u kterých byla stanovena míra adheze vrypovou zkouškou za použití kónického hrotu. Podoba vrypů byla získána metodou mikroskopie atomárních sil. Z výsledků spektroskopické elipsometrie byla stanovena tloušťka jednotlivých vrstev a depoziční rychlost. Chemická struktura byla posouzena na základě absorpčních infračervených spekter vrstev. Pro měření infračervené spektroskopie a provedení vrypové zkoušky byly použity vrstvy o tloušťce 0,1 μm , depoziční rychlost byla stanovena z vrstev o tloušťce 1,0 μm .

U „výkonnostní“ série byl pro depozici použit čistý tetravinylsilan a efektivní výkon se pohyboval od 0,1 W do 10,0 W. Nejvyšší depoziční rychlost 141,5 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ byla zaznamenána při výkonu 2,5 W, při vyšších i nižších výkonech depoziční rychlost klesala až na 10,4 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Nejlepší adheze byla zjištěna u efektivního výkonu 10,0 W a s klesajícím efektivním výkonem se zhoršovala. Infračervená spektra poukazují na přítomnost kyslíku v chemické struktuře těchto plazmových polymerů. Jelikož molekula tetravinylsilanu žádný kyslík neobsahuje, je jeho nejpravděpodobnějším původem oxidace vrstev vzdušným kyslíkem.

U „kyslíkové“ série byla pro depozici použita směs tetravinylsilanu s kyslíkem, přičemž množství kyslíku ve směsi se pohybovalo od 0 do 71 %. Použitý efektivní výkon byl 2,5 W. Depoziční rychlost byla nejvyšší při použití čistého tetravinylsilanu (141,5 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$) a s přibývajícím množstvím kyslíku klesala až na 22,2 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Nejpravděpodobnější příčinou klesající depoziční rychlosti je ubývajícím množství tetravinylsilanu nezbytného pro tvorbu vznikající vrstvy. Adheze se s rostoucím obsahem kyslíku zlepšovala až do obsahu kyslíku 46 %, při větším množství se adheze dále nezlepšovala a naopak se zhoršila. Tento výsledek společně s výraznou změnou v infračervených spektrech nabízí domněnku, že dochází k výrazné změně ve struktuře vznikajícího plazmového polymeru při obsahu kyslíku v depoziční směsi s tetravinylsilanem někde mezi 46 a 71 %. Tato skutečnost by mohla souviset také s nízkou depoziční rychlostí stanovenou při obsahu kyslíku 71 %, avšak tento pokles není tak výrazný jako výše zmíněné výsledky a mohl by být do značné míry způsoben pouze experimentální chybou.

Nejlepší adheze z obou sérií bylo dosaženo při výkonu 2,5 W a obsahu kyslíku v depoziční směsi 46 %. Další výzkum, jak zlepšit adhezi, by se mohl ubírat přípravou kyslíkové série při vyšším efektivním výkonu než bylo použitých 2,5 W. Klíčovým problémem při těchto experimentech však bude dosažení stabilně hořícího výboje, neboť, jak bylo pozorováno, stabilita doutnavého výboje se zhoršovala jak s rostoucím efektivním výkonem, tak s rostoucím obsahem kyslíku v depoziční směsi. Získaná data budou použita při dalším výzkumu, v rámci kterého budou povrchově upravována skleněná vlákna, z nichž budou připravena zkušební kompozitní tělíska.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996, 265 s. ISBN 15-667-6337-1.
2. HIPPLER, R., S. PFAU, M. SCHMIDT a K. H. SCHOENBACH. *Low Temperature Plasma Physics: Fundamental Aspects and Applications*. Berlin: Wiley-VCH, 2001, 523 s. ISBN 35-272-8887-2.
3. MEICHSNER, J. Low Temperature Plasmas. In: DINKLAGE, A. *Plasma physics: confinement, transport and collective effects* [online]. New York: Springer, 2005, s. 95-116 [cit. 2011-11-18]. ISBN 35-402-5274-6.
4. GRILL, A. *Cold plasma in materials fabrication: from fundamentals to applications*. Piscataway: IEEE Press, 1994, 257 s. ISBN 07-803-4714-5.
5. YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Orlando: Academic Press, Inc., 1985, 433 s.
6. ČECH, V. New progress in composite interphases: A use of plasma technologies. In: *FRC 2000*. sborník z konference. Newcastle, 2000, s. 246-252.
7. SILIPRANDI, R. A., S. ZANINI, E. GRIMOLDI, F. S. FUMAGALLI, R. BARNI a C. RICCARDI. Atmospheric Pressure Plasma Discharge for Polysiloxane Thin Films Deposition and Comparison with Low Pressure Process. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. 2011, roč. 31, č. 2, s. 353-372 [cit. 2012-03-06]. ISSN 0272-4324. DOI: 10.1007/s11090-011-9286-3. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11090-011-9286-3>
8. MORENT, R., N. DE GEYTER, S. VAN VLIERBERGHE, P. DUBRUEL, C. LEYS, L. GENGEMBRE, E. SCHACHT a E. PAYEN. Deposition of HMDSO-based coatings on PET substrates using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2009, roč. 64, 2-3, s. 304-310 [cit. 2012-03-05]. ISSN 03009440. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.07.030. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944008002506>
9. SEGUI, Y. Plasma Processing of Polymers. In: D'AGOSTINO, Riccardo. *Plasma Processing of Polymers*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997, s. 305-319. ISBN 0-7923-4859-1.
10. ČECH, V. Plasma-polymerized organosilicones as engineered interlayers in glass fiber/polyester composites. *Composite Interfaces* [online]. 2007-04-01, roč. 14, č. 4, s. 321-334 [cit. 2012-03-06]. ISSN 09276440. DOI: 10.1163/156855407780452850. Dostupné z: <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article>
11. ZANINI, S., C. RICCARDI, M. ORLANDI a E. GRIMOLDI. Characterisation of SiO_xC_yH_z thin films deposited by low-temperature PECVD. *Vacuum* [online]. 2007, roč. 82, č. 2, s. 290-293 [cit. 2012-03-06]. ISSN 0042207x. DOI: 10.1016/j.vacuum.2007.07.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X07002084>
12. LANDREAU, X., B. LANFANT, T. MERLE, E. LABORDE, C. DUBLANCHE-TIXIER a P. TRISTANT. Ordering of SiO_xHyC_z islands deposited by atmospheric pressure microwave plasma torch on Si(100) substrates patterned by nanoindentation. *The European Physical Journal D* [online]. 2011, roč. 65, č. 3, s. 421-428 [cit. 2012-03-06]. ISSN 1434-6060. DOI: 10.1140/epjd/e2011-20503-7. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1140/epjd/e2011-20503-7>

13. LO, Ch.-H., W.-S. HUNG, S.-H. HUANG, M. DE GUZMAN, V. ROUESSAC, K.-R. LEE, J.-Y. LAI a E. PAYEN. Plasma deposition of tetraethoxysilane on polycarbonate membrane for pervaporation of tetrafluoropropanol aqueous solution. *Journal of Membrane Science* [online]. 2009-03-05, roč. 329, 1-2, s. 138-145 [cit. 2012-03-06]. ISSN 03767388. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.12.029. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738808010545>
14. YAMAOKA, K., Y. YOSHIZAKO, H. KATO, D. TSUKIYAMA, Y. TERAJ a Y. FUJIWARA. Room-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiOCH films using tetraethoxysilane. *Physica B: Condensed Matter* [online]. 2006, 376-377, s. 399-402 [cit. 2012-03-06]. ISSN 09214526. DOI: 10.1016/j.physb.2005.12.103. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452605014912>
15. JIMENEZ, M., S. BELLAYER, S. DUQUESNE a S. BOURBIGOT. Improvement of heat resistance of high performance fibers using a cold plasma polymerization process. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2010, roč. 205, č. 3, s. 745-758 [cit. 2012-03-06]. ISSN 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.091. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897210006134>
16. KANEKO, T., D. NEMOTO, A. HORIGUCHI a N. MIYAKAWA. FTIR analysis of a-SiC: H films grown by plasma enhanced CVD. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2005, roč. 275, 1-2, e1097-e1101 [cit. 2012-03-06]. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.128. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024804016033>
17. NOBORISAKA, M., H. KODAMA, S. NAGASHIMA, A. SHIRAKURA, T. HORIUCHI a T. SUZUKI. Synthesis of transparent and hard SiOC(?H) thin films on polycarbonate substrates by PECVD method. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2012, roč. 206, 8-9, s. 2581-2584 [cit. 2012-03-05]. ISSN 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.11.017. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897211011522>
18. LASORSA, C., P.J. MORANDO a A. RODRIGO. Effects of the plasma oxygen concentration on the formation of SiOxCy films by low temperature PECVD. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2005, roč. 194, č. 1, s. 42-47 [cit. 2012-03-05]. ISSN 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.05.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897204003561>
19. PRIKRYL, R., V. CECH, L. ZAJICKOVA, J. VANEK, S. BEHZADI a F.R. JONES. Mechanical and optical properties of plasma-polymerized vinyltriethoxysilane. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2005, roč. 200, 1-4, s. 468-471 [cit. 2012-03-04]. ISSN 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.011. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897205001970>
20. CECH, V., J. STUDYNKA, N. CONTE a V. PERINA. Physico-chemical properties of plasma-polymerized tetravinylsilane. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2007, roč. 201, 9-11, s. 5512-5517 [cit. 2012-04-18]. ISSN 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.086. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897206006852>
21. CECH, V., J. STUDYNKA, F. JANOS a V. PERINA. Influence of Oxygen on the Chemical Structure of Plasma Polymer Films Deposited from a Mixture of Tetravinylsilane and Oxygen Gas. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2007,

- roč. 4, S1, S776-S780 [cit. 2012-02-06]. ISSN 16128850. DOI: 10.1002/ppap.200731903.
22. IVASHCHENKO, V. I., S. N. DUB, O. K. PORADA, L. A. IVASHCHENKO, P. L. SKRYNSKYY a A. I. STEGNIY. Mechanical properties of PECVD a-SiC: H thin films prepared from methyltrichlorosilane. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2006, roč. 200, 22-23, s. 6533-6537 [cit. 2012-01-25]. ISSN 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.087. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897205012971>
23. SCHMIDT-SZALOWSKI, K., Z. RZANEK-BOROCH, J. SENTEK, Z. RYMUZA, Z. KUSZNIEREWICZ a M. MISIAK. *Plasmas and Polymers* [online]. roč. 5, 3/4, s. 173-190 [cit. 2012-02-05]. ISSN 10840184. DOI: 10.1023/A:1011314420080. Dostupné z: <http://www.kluweronline.com/article.asp?PIPS=303052>
24. WRÓBEL, A. a Y. HATANAKA. Silicon-carbon thin-film materials produced from organosilanes in a remote hydrogen plasma chemical vapor deposition. In: DĐAGOSTINO, Riccardo. *Plasma Processing of Polymers*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997, s. 335-344. ISBN 0-7923-4859-1.
25. KAZANSKII, A. G., E. I. TERUKOV, P. A. FORSH a M. V. KHENKIN. Specific features of photoelectric and optical properties of amorphous hydrogenated silicon films produced by plasmochemical deposition from monosilane-hydrogen mixture. *Semiconductors* [online]. 2011, roč. 45, č. 4, s. 510-514 [cit. 2012-02-05]. ISSN 1063-7826. DOI: 10.1134/S1063782611040117. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1134/S1063782611040117>
26. ULEJCZYK, B., L. KARPINSKI, M. SCHOLZ, M. A. EKWINSKA, Z. RYMUZA, T. OPALINSKA, E. A. ZUKOWSKA a K. SCHMIDT-SZALOWSKI. Deposition of silicon oxide film from tetraethoxysilane using a pulsed dielectric barrier discharge. *Czechoslovak Journal of Physics* [online]. 2006, roč. 56, S2, B1383-B1390 [cit. 2012-02-05]. ISSN 0011-4626. DOI: 10.1007/s10582-006-0378-x. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s10582-006-0378-x>
27. MIGLIARESI, C. a A. PEGORETTI. Fundamentals of Polymeric Composite Materials. In: BARBUCCI, Rolando. *Integrated biomaterials science*. New York: Kluwer Academic/Plenum, c2002, s. 69-117. ISBN 0-306-46678-3.
28. ČECH, V. Řízená mezifáze v dlouhovláknových polymerních kompozitech. In: XX. *Vyztužené plasty*. sborník z konference. Karlovy Vary, 1999, s. 98-105.
29. ULMAN, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. ISBN 01-270-8230-1.
30. TOLSTOY, V. P. *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003, 710 s. ISBN 047135404X.
31. LACOMBE, R. *Adhesion measurement methods: theory and practice*. Boca Raton: CRC/Taylor, 2006, 439 s. ISBN 08-247-5361-5.
32. MITTAL, K. L. *ElectroComponent Science and Technology* [online]. 1976, roč. 3, č. 1 [cit. 2012-03-04]. ISSN 0305-3091. DOI: 10.1155/APEC.3.21. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/apec/1976/936912/abs/>
33. FISCHER-CRIPPS, A. C. *Nanoindentation*. 2nd ed. New York: Springer, 2004, 263 s. ISBN 03-872-2045-3.

34. MIRONOV, V. L. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy* [PDF dokument]. Nizhniy Novgorod: The Russian Academy of Sciences Institute for Physics of Microstructures, 2004 [cit. 2012-03-27]. Dostupné z: http://www.padova.infm.it/torzo/Mironov_SPM.pdf
35. LIN-VIEN, D. *The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*. Boston: Academic Press, c1991. ISBN 01-245-1160-0.

SEZNAM ZKRATEK

ν	vlnočet
$\tilde{\nu}$	frekvence
ω	úhlová rychlost
a-SiC:H	hydrogenovaný amorfnní karbid křemičitý
A	poloměr kontaktního kruhu hrotu
AFM	<i>atomic force microscopy</i> , mikroskopie atomárních sil
CAP	<i>competitive ablation and polymerization</i> , proti sobě působící ablace a polymerace
F	smyková síla
\dot{F}	hmotnostní průtok plynu
FB	<i>feedback</i> , zpětná vazba
h	Planckova konstanta
H	indentační tvrdost substrátu
HMDSO	hexamethyldisiloxan
HTP	<i>high-temperature plasma</i> , vysokoteplotní plazma
IČ, IR	<i>infrared</i> , infračervený
k	Boltzmanova konstanta
L/D	poměr délky k průměru
LTP	<i>low-temperature plasma</i> , nízkoteplotní plazma
MMS	monomethylsilan
MTMOS	methyltrimethoxysilan
nc-SiC:H	hydrogenovaný nanokrystalický karbid křemičitý
$P_{\text{eff.}}$	efektivní výkon
P_{total}	celkový výkon
PECVD	<i>plasma-enhanced chemical vapor deposition</i> , plazmochemická depozice z plynné fáze
R	poloměr vrcholu hrotu
RF	radiofrekvence
RSGP	<i>rapid step-growth polymerization</i> , rychlá stupňovitá polymerace
sccm	standardní kubický centimetr
SPM	<i>scanning probe microscopy</i> , skenovací sondová mikroskopie
T_e	termodynamická teplota elektronů v plazmě
T_i	termodynamická teplota iontů v plazmě
t_{off}	interval mezi dvěma po sobě následujícími pulzy
t_{on}	doba trvání jednoho pulzu
TAF	<i>threshold adhesion failure</i> , prahové selhání adheze
TEOS	tetraethoxysilan
TrMS	trimethylsilan
TMDSO	tetramethyldisiloxan
TVS	tetravinylsilan
V_A, V_C	elektrický potenciál na anodě a katodě
VTES	vinyltriethoxysilan
W	zátěž aplikovaná kolmo k povrchu
W/FM	poměr dodávaného výkonu a hmotnostního průtoku
x_{O_2}	obsah kyslíku v depoziční směsi